

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTU SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**ADSORVENTE DE NITROGÊNIO AMONÍACO A PARTIR DO AMIANTO
CRISOTILA E ÁCIDO FOSFÓRICO**

TOLEDO – PARANÁ
2019

Camila Pereira Giroto

**ADSORVENTE DE NITROGÊNIO AMONÍACAL A PARTIR DO AMIANTO
CRISOTILA E ÁCIDO FOSFÓRICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em monitoramento e controle ambiental.

Orientador: Dr. Elvino Antônio de Campos

TOLEDO – PARANÁ

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e pela oportunidade de todo esse sonho ter se concretizado.

Agradeço às duas pessoas que mais admiro, meus pais, Paulo e Adenir, ao meu irmão Paulo Vinícius e família e meu a namorado Tiago por todo amor, carinho, apoio e por não me deixarem desistir, vocês foram fundamentais para que tudo isso se tornasse realidade.

Agradeço ao meu orientador Dr. Élvio Antônio de Campos pelos ensinamentos e pela paciência no decorrer de todo o processo de constante aprendizagem para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos colegas que fiz durante o mestrado Marina, Lara, Fabrício e Carina pela parceria durante toda a pesquisa, foram meses em laboratório, as vezes tudo dava errado, mas com persistência fizemos dar certo.

Às minhas amigas Camila, Maressa, Fernanda e Mônica pelo apoio durante esta jornada mesmo estando distantes.

Aos professores Dr. Carlos Eduardo Borba, Dra. Márcia Teresinha Veit e Dr. Rafael Admar Bini pelo auxílio e sugestões para o aprimoramento deste trabalho.

À todos os colegas do corpo discente e docente do programa de Pós Graduação em Engenharia Química e do curso de Engenharia Química.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Meus Agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Amiantos.....	4
3.1.1. Crisotila	5
3.1.2. Estudos de reações de minerais com ácidos inorgânicos	9
3.2. Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	12
3.2.1. Estudos de adsorventes contendo ácido fosfórico ou derivados.....	13
3.3. Adsorção.....	15
3.3.1. Cinética de adsorção.....	16
3.3.2. Isotermas de adsorção	19
3.3.3. Parâmetros Termodinâmicos	23
3.3.4. Estudos de adsorção utilizando crisotila como adsorvente	25

3.3.5. Estudos de adsorção de nitrogênio amoniacal	26
3.4. Nitrogênio amoniacal	28
3.5. Considerações Parciais	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1. Materiais	31
4.2. Síntese dos adsorventes	32
4.2.1. Preparo da Crisotila.....	32
4.2.2. Reações das fibras de crisotila com ácido fosfórico.....	32
4.2.3. Calcinação.....	34
4.3. Caracterização dos adsorventes	34
4.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC.....	34
4.3.2. Análise de Massa	35
4.3.3. Análise Termogravimétrica - TGA	35
4.3.4. Difração de Raio X- DRX.....	36
4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio-X dispersivo (EDX)	36
4.3.7. Determinação do ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	37
4.3.8. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	37
4.4. Ensaio de adsorção em batelada.....	37
4.4.1. Método de determinação de nitrogênio amoniacal (N-NH ₃)	37
4.4.2. Testes de adsorção de N-NH ₃ para determinar o melhor adsorvente	39
4.4.3. Ensaio cinéticos.....	40
4.4.4. Isotermas de Adsorção.....	40

4.4.5. Aplicação do adsorvente no tratamento de um efluente real.....	41
4.4.6. Reutilização do adsorvente	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1. Determinação da temperatura para o tratamento térmico - DSC.....	42
5.2. Análise de massa - Método 1	44
5.3. Análise de Massa - Método 2	44
5.4. Análise de Massa - Método 3	45
5.5. Caracterização dos sólidos- Método 3.....	46
5.5.1. DRX - antes e depois da calcinação.....	47
5.5.2. TGA - antes e depois da calcinação.....	50
5.5.3. MEV-EDX.....	52
5.5.4. Determinação do melhor adsorvente - Método 3	55
5.5.5. Análise Textural por Fisissorção de N ₂	56
5.5.6. FTIR	57
5.5.7. Ponto de carga zero (pH _{PCZ}).....	59
5.6. Ensaio cinéticos	60
5.6.1. Influência do pH	60
5.6.2. Influência da temperatura.....	62
5.7. Ensaio de Equilíbrio	66
5.7.1. Isotermas de Adsorção.....	66
5.7.2. Parâmetros Termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS	69
5.8. Aplicação do adsorvente no tratamento de um efluente real	71
5.9. Reutilização do adsorvente.....	73

5.9.1. DSC.....	73
5.9.2. Análise de massa.....	74
5.9.3. TGA.....	75
5.9.4. Ensaio de adsorção.....	76
6. CONCLUSÃO.....	78
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
8. APÊNDICES.....	88
APÊNDICE A.....	88
APÊNDICE B.....	88
APÊNDICE C.....	89
APÊNDICE D.....	90
APÊNDICE E.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Fibras de crisotila no interior da rocha. Fonte: Instituto Brasileiro de Crisotila	6
Figura 3.2. Representação das ligações da crisotila. Fonte: adaptado de Fonseca & Airoidi (2003).....	7
Figura 3.3. Representação da estrutura após o ataque por ácido forte. Fonte: adaptado de Fonseca & Airoidi (2003).....	9
Figura 3.4. Etapas do processo de adsorção.....	16
Figura 3.5. Modelos de isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de Giles <i>et al.</i> , 1960.	20
Figura 3.6. Ciclo do nitrogênio.....	28
Figura 4.1. Etapas do preparo dos adsorventes.....	32
Figura 5.1. Análise de DSC para a crisotila e o adsorventes $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_2$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ entre 30 e 500 °C.....	42
Figura 5.2. Difrátogramas das amostras (a) crisotila (b) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$ (c) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$ e (d) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ antes da calcinação.....	47
Figura 5.3. Difrátogramas das amostras depois da calcinação a 150 °C por 6 horas: (a) crisotila; (b) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$; (c) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$ e (d) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$	49
Figura 5.4. Termograma da crisotila e dos sólidos $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$, $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ antes da calcinação (a) e depois da calcinação (b). (mudar figura)	50
Figura 5.6. Micrografia das fibras de (a) crisotila, com aproximação de 5000 vezes e dos adsorventes (b) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$ e (c) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ com aproximação de 1000 vezes.	53
Figura 5.7. Espectro de infravermelho obtido para a crisotila e o adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ na região de 4000 a 400 cm^{-1}	57

Figura 5.8. Gráfico ΔpH versus pH inicial para determinação do pH_{pcz} para o adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$	59
Figura 5.9. Gráfico q versus tempo para os ensaios cinéticos da influência do pH nos valores de 8, 9, 10, 11 e 12, com concentração de N-NH_3 de 50 mg L^{-1} , concentração de adsorvente de 10 g L^{-1} , velocidade de agitação de 170 rpm a 30°C	61
Figura 5.10. Dados cinéticos de q versus tempo em função da temperatura em 25, 30, 40°C (duração de 4 horas, concentração de N-NH_3 de 50 mg L^{-1} , concentração de adsorvente de 10 g L^{-1} , velocidade de agitação de 170 rpm em pH 10).	63
Figura 5.11. Dados cinéticos de q versus tempo juntamente com os ajustes de pseudo-primeira ordem em função da temperatura (a) 25, (b) 30 e (c) 40°C (duração de 4 horas, concentração de N-NH_3 de 50 mg L^{-1} , concentração de adsorvente de 10 g L^{-1} , velocidade de agitação de 170 rpm em pH 10).	64
Figura 5.12. Ajuste dos dados de $\ln k$ versus $1/T$ à equação de Arrhenius linearizada.	66
Figura 5.13. Dados de equilíbrio q_e versus C_e para as temperaturas de (a) 25, (b) 30, (c) 40 e (d) 50°C (em pH = 10, com duração de 120 minutos, concentração de adsorvente de 10 g L^{-1} e concentrações iniciais de N-NH_3 entre 10 e 250 mg L^{-1}) e ajustados ao modelo de Hill Sigmoidal.....	67
Figura 5.14. Determinação das constantes de equilíbrio de adsorção (K_a) pelos ajustes lineares dos dados de equilíbrio q_e/C_e versus C_e para as temperaturas de (a) 25°C (b) 30°C (c) 40°C	70
Figura 5.15. Ajuste linear aos dados ΔG versus T para as temperaturas de 25°C ($298,15 \text{ K}$), 30°C ($303,15 \text{ K}$) e 40°C ($313,15 \text{ K}$).	70
Figura 5.16. Análise de DSC para o adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$ antes e após a adsorção na faixa de temperatura de 30 a 500°C	74
Figura 5.17. Termograma do adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$ antes e após a adsorção na faixa de temperatura de 30 e 600°C	76
Figura 5.18. Testes cinéticos de adsorção de N-NH_3 com duração de 2 horas, em pH = 10, concentração inicial de N-NH_3 de 250 mg L^{-1} , concentração de adsorvente de 10 g L^{-1} , velocidade de agitação de 170 rpm a 30°C para a primeira e segunda utilização do adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$	77

Figura 8.1. Isotherma obtida pela análise de fisissorção de N ₂ para o adsorvente (cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₃ antes da calcinação	88
Figura 8.2. Curva de Calibração de N-NH ₃ - Concentração de NH ₃ versus Absorbância	88
Figura 8.3. Dados cinéticos de q <i>versus</i> tempo juntamente com os ajustes de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula em função da temperatura (a) 25, (b) 30 e (c) 40 °C (duração de 4 horas, concentração de N-NH ₃ de 50 mg L ⁻¹ , concentração de adsorvente de 10 g L ⁻¹ , velocidade de agitação de 170 rpm em pH 10).	89
Figura 8. 4. Dados de equilíbrio q _e <i>versus</i> C _e para as temperaturas de (a) 25, (b) 30, (c) 40 e (d) 50 °C (em pH = 10, com duração de 120 minutos, concentração de adsorvente de 10 g L ⁻¹ e concentrações iniciais de N-NH ₃ entre 10 e 250 mg L ⁻¹) ajustados ao modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir Sigmoidal.....	90
Figura 8.5. Espectro de infravermelho obtido para o adsorvente (cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₃ antes e após a adsorção na região de 4000 a 400 cm ⁻¹	92
Figura 8.6. Difratoograma do adsorvente(cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₃ após a adsorção.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Informações sobre o amianto e sua utilização no Brasil.....	4
Tabela 3.2. Características físico-químicas da Crisotila.....	8
Tabela 3.3. Estudos de obtenção de sílica a partir da crisotila com soluções ácidas.....	11
Tabela 3.4. Propriedades do ácido fosfórico.....	13
Tabela 3.5. Estudos de adsorventes contendo ácido fosfórico ou derivados.....	14
Tabela 3.6. Características do processo de adsorção em função dos parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS°	25
Tabela 3.7. Estudos de adsorção utilizando crisotila como adsorvente.....	26
Tabela 3.8. Estudos de adsorção utilizando crisotila como adsorvente.....	27
Tabela 4.1. Nome e definições dos adsorventes sintetizados de acordo com as proporções (1:1, 1:2 e 1:3) de crisotila:ácido fosfórico e os métodos (1, 2 e 3).	31
Tabela 5.1. Percentuais de perda de massa para os compostos (cri/H ₃ PO ₄ 1:1) ₁ , (cri/H ₃ PO ₄ 1:2) ₁ e (cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₁ sintetizados pelo método 1.....	44
Tabela 5.2. Percentuais de perda de massa para os adsorventes (cri/H ₃ PO ₄ 1:1) ₂ , (cri/H ₃ PO ₄ 1:2) ₂ e (cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₂ sintetizados pelo método 2.....	45
Tabela 5.3. Percentuais de perda de massa para os adsorventes (cri/H ₃ PO ₄ 1:1) ₃ , (cri/H ₃ PO ₄ 1:2) ₃ e (cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₃ sintetizados pelo método 3.....	46
Tabela 5.4. Perda de massa para os sólidos (cri/H ₃ PO ₄ 1:1) ₃ , (cri/H ₃ PO ₄ 1:2) ₃ e (cri/H ₃ PO ₄ 1:1) ₃ antes e após a calcinação nas faixas de temperatura de 30 a 100 °C, 100 a 150 °C e 150 a 600 °C conforme os termogramas das Figuras 5.4 e 5.5.....	49
Tabela 5.5. Percentual médio em massa de elementos encontrados nas análises de EDX para a crisotila (cri/H ₃ PO ₄ 1:1) ₃ e (cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₃	52
Tabela 5.6. Percentual de remoção de N-NH ₃ para a crisotila e os adsorventes (cri/H ₃ PO ₄ 1:1) ₃ , (cri/H ₃ PO ₄ 1:2) ₃ e (cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₃ após a calcinação sem ajuste de pH e em pH = 10.....	54
Tabela 5.7. Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros determinados pela análise de fisissorção de N ₂	56

Tabela 5.8. Parâmetros k_1 , q_e , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem aos dados cinéticos para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C.	64
Tabela 5.9. Parâmetros $q_{m\acute{a}x}$, K_H , m , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de Hill Sigmoidal aos dados de equilíbrio para as temperatura de 25, 30, 40 e 50 °C.	67
Tabela 5.10. Parâmetros Termodinâmicos K_a , ΔG , ΔH e ΔS obtidos pelos ajustes lineares das Figuras 5.14 e 5.15 para as temperaturas de 25, 30 e 40 °C.	71
Tabela 5.11. Análises de pH, cor, turbidez, N-NH ₃ e DQO para o efluente real bruto e o efluente tratado após o processo de adsorção.	72
Tabela 5.12. Análise de massa para o adsorvente (cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₃ antes e após o processo de adsorção.	75
Tabela 8.1. Parâmetros k_1 , q_e , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados cinéticos para as temperaturas de 25, 30, 40 °C.....	89
Tabela 8.1. Parâmetros k_d , C , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados cinéticos para as temperaturas de 25, 30, 40 °C.....	90
Tabela 8.2. Parâmetros $q_{m\acute{a}x}$, K_L , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de Langmuir aos dados de equilíbrio para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C.	91
Tabela 8.3. Parâmetros K_F , n , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de Freundlich aos dados de equilíbrio para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C.	91
Tabela 8.4. Parâmetros $q_{m\acute{a}x}$, K_L , K_S , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de Langmuir Sigmoidal aos dados de equilíbrio para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DSC – do inglês *Differential scanning calorimetry*

DRX - Difração de raio X

EDS - Espectroscopia dispersiva de raio X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA – Análise Termogravimétrica

UV – Ultravioleta

N-NH₃ - Nitrogênio Amoniacal

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

PCZ - Ponto de carga zero

ADSORVENTE DE NITROGÊNIO AMONIACAL A PARTIR DO AMIANTO CRISOTILA E ÁCIDO FOSFÓRICO

Autora: Camila Pereira Giroto

Orientador: Dr. Élvio Antônio de Campos

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;
Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-
000 - Toledo - PR, Brasil.

RESUMO

Foram sintetizados adsorventes de nitrogênio amoniacal utilizando crisotila e ácido fosfórico. Realizaram-se as reações de síntese por 3 métodos, nos quais utilizaram-se três diferentes proporções molares 1:1, 1:2 e 1:3 de crisotila e H_3PO_4 , respectivamente. No método 1, os reagentes foram agitados mecanicamente por 6 horas a 50 °C e o sólido resultante foi lavado com água destilada. Nos métodos 2 e 3, os reagentes foram mantidos em contato a 90 °C até a água do meio reativo evaporar, e os sólidos foram tratados termicamente a 105 °C até peso constante, e então lavados com água e aquecidos a 150 °C por 6 h. Esta temperatura foi determinada a partir de um pico endotérmico observado pela análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Observou-se que o melhor sólido foi obtido pelo método 3 devido ao maior ganho de massa e capacidade de adsorção e menor solubilidade. Este sólido foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia Dispersiva de Raios X (MEV-EDX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), Análise Termogravimétrica (TGA) e determinação de pH_{PCZ} . Estas análises indicaram a formação do fosfato de

magnésio hidratado $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ que depois da calcinação converte-se em pirofosfato de magnésio ($Mg_2P_2O_7$), permanecendo misturado à sílica amorfa, proveniente da decomposição da crisotila. Nos testes cinéticos de adsorção verificou-se que o processo é favorecido em pH 10 seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem com energia de ativação de 8329 J mol^{-1} , indicando interação física. O modelo de Sigmoidal de Hill foi o que melhor se ajustou às isotermas, demonstrando dois fenômenos: complexação até o ponto de inflexão K_H entre 10 e 35 mg L^{-1} e então a adsorção com $q_{max} = 19,6 \text{ mg g}^{-1}$. Os parâmetros termodinâmicos $\Delta H = 12,182 \text{ J mol}^{-1}$ e $\Delta S = 75,42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e os valores negativos para ΔG evidenciam que a adsorção é espontânea, endotérmica e existe uma afinidade entre o adsorvente e o adsorbato. Nos testes com o efluente de ETE, foram notadas a remoção de 85% de $N-NH_3$, 24% de DQO, 47% de cor, 50% de turbidez e pH entre 7,5 e 8,5. Após o processo de adsorção houve uma perda de massa de 5% do material, o que não se refere à perda de magnésio, uma vez que esse íon metálico não foi detectado nas soluções resultantes. No teste de reutilização do adsorvente, a capacidade de adsorção foi mantida após dois turnos. Portanto, o adsorvente sintetizado pelo método 3 mostrou-se eficiente para a remoção do $N-NH_3$ em solução e no efluente de ETE, tornando-se uma aplicação atrativa para o amianto crisotila.

Palavras-Chave: Adsorção, $N-NH_3$, Fosfato, Magnésio, Amônia.

AMMONIACAL NITROGEN ADSORBENT FROM ASBESTOS CHRYSOTILE AND PHOSPHORIC ACID

Author: Camila Pereira Girotto

Supervisor: Dr. Élvio Antônio de Campos

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil.

ABSTRACT

Adsorbent of ammonium nitrogen from chrysotile and phosphoric acid was synthesized. It was used molar proportions of chrysotile:H₃PO₄ 1:1, 1:2 and 1:3 that was named as methods 1, 2 and 3, respectively. In method 1, the reagents were mechanically stirred by 6 hours at 50 °C and the solid resultant was washed with water. In methods 2 and 3, the reactants were held in contact at 90 °C until the water of the reactive medium evaporate, and the solids were thermally treated at 105 °C until constant weight, and then were washed with water and heated at 150 °C for 6 h. This temperature was determined from an endothermic peak observed by differential scanning calorimetry (DSC). It was observed that the best solid was obtained by method 3 due its highers mass gain and adsorption capacity and lower solubility. This solid was characterized by Scanning Electron Microscopy with X-ray Dispersive Spectroscopy (SEM-EDX), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA) and pHPZC determination. These analysis indicated the formation of the hydrated magnesium phosphate Mg₃(PO₄)₂.22H₂O which after calcination converts to magnesium pyrophosphate (Mg₂P₂O₇), mixed with amorphous silica from the decomposition of chrysotile. In the kinetic adsorption tests it was verified that the process is favored at pH 10 following a pseudo-first order model with activation energy of 8329 J mol⁻¹, indicating physical interaction. The Hill Sigmoidal model

was the best fit for the isotherms, demonstrating two phenomena: complexation until the inflection point K_H between 10 and 35 mg L⁻¹ and then the adsorption with $q_{\max} = 19,6 \text{ mg g}^{-1}$. The thermodynamic parameters $\Delta H = 12.182 \text{ J mol}^{-1}$ and $\Delta S = 75.42 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and the negative values for ΔG evidencing that the adsorption is spontaneous, endothermic and there is an affinity between the adsorbent and the adsorbate. In the tests with effluent were noted the removal of 85% of N-NH₃, 24% of COD, 47% of color, 50% of turbidity, and pH between 7.5 and 8.5. After the adsorption procedure there was a mass loss of 5% of the material, which does not refer to the loss of magnesium since this metal ion was not detected in the resulting solutions. In the reuse adsorption test the adsorption capacity was maintained after two turn overs. Therefore, the adsorbent synthesized by method 3 proved to be efficient for the removal of N-NH₃ in solution and in ETE effluent, making it an attractive application for chrysotile asbestos.

Keywords: Adsorption, N-NH₃, Phosphate, Magnesium, Ammonia.

1. INTRODUÇÃO

Os amiantos são silicatos fibrosos encontrados na natureza, classificados em dois grupos: os anfibólios e as serpentinas. Dentre as serpentinas, a crisotila é a que possui maior valor comercial devido às suas características físico-químicas como resistência térmica e mecânica, não inflamabilidade e elevada flexibilidade. Pode ser utilizada na fabricação de fibrocimento, produtos de fricção, filtros, produtos têxteis, isolantes e produção de sílica. Apesar disto, existem algumas restrições com relação ao seu uso, pois está associado ao desenvolvimento de doenças no sistema respiratório, dentre as quais a asbestose, o câncer de pulmão e a mesotelioma (GIONGO *et al*, 1997).

Existem movimentos que defendem o banimento universal de todos os tipos de amiantos em indústrias e em construções públicas. Contudo, pesquisas relatam que a utilização, em especial da crisotila, não é tão grave e depende muito das condições em que é manuseada e as finalidades do seu uso. A polêmica envolvida na utilização dos amiantos fez surgir restrições e leis com relação ao seu uso, fato que limita os estudos com este mineral, fazendo com que perca o valor no mercado.

A crisotila possui sílica, óxidos e hidróxidos de magnésio em sua composição, o que permite que a mesma reaja com compostos ácidos e alcalinos para modificar sua estrutura, podendo ser utilizada como adsorvente. O silicato de magnésio sintético (Magnesol) é um material a base de sílica e magnésio (mesma composição da crisotila) utilizado como adsorvente purificador de polióis, gorduras animais e óleos vegetais (MANIQUE *et al.*, 2012).

A adsorção, fenômeno que se baseia na transferência de massa sólido-fluido, têm sido muito utilizada para o tratamento de efluentes que contêm contaminantes advindos de diversos tipos de atividades humanas. Entre esses contaminantes tem-se o nitrogênio amoniacal, que se estiver presente em concentrações acima da permitida pelas legislações ambientais, pode prejudicar a fauna e a flora.

Neste sentido, vê-se a necessidade de obter novas aplicações ao amianto crisotila de forma legalizada e também buscar alternativas de tratamento para

realizar a remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes. Com isso, optou-se por promover reações entre a crisotila e o ácido fosfórico com intuito de obter uma adsorvente de nitrogênio amoniacal de meios aquosos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é promover reações entre a crisotila e o ácido fosfórico com a finalidade de obter um material adsorvente de nitrogênio amoniacal de meios aquosos.

2.2. Objetivos Específicos

- (a) Modificar e caracterizar a estrutura da crisotila utilizando ácido fosfórico por diferentes métodos e proporções sem que ocorra lixiviação de magnésio da estrutura da crisotila;
- (b) Determinar a melhor condição para realizar a adsorção de N-NH_3 pelos ensaios cinéticos variando o pH e a temperatura;
- (c) Determinar os modelos de isoterma e cinética que melhor se ajustam aos dados experimentais de adsorção;
- (d) Determinar os parâmetros termodinâmicos: Energia de Ativação (E_a), Entalpia de adsorção (ΔH), Energia livre de Gibbs (ΔG) e Entropia (ΔS);
- (e) Aplicar o adsorvente para tratamento de um efluente;
- (f) Reutilizar o adsorvente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Amiantos

Amiantos ou asbestos referem-se a silicatos fibrosos que estão presentes na natureza, correspondendo a cerca de 2/3 da superfície da Terra. Esses minerais são encontrados em jazidas, na água do subsolo, nos rios e nos lagos e se classificam em: anfibólios (crocidolita, amosita, antífolita, termolita e actinolita) e serpentinas (antigorita, picrolita e crisotila) (GIONGO *et al.*, 1997; YANG *et al.*, 2007).

As distinções entre as classes desses amiantos baseiam-se quanto a composição química e estrutura cristalina (MOHANTY *et al.*, 2017). Os anfibólios apresentam uma grande quantidade de ferro em sua estrutura química e as serpentinas, magnésio. Estas diferenças nas composições estão diretamente relacionadas à biopersistência desses materiais no organismo, mais especificamente no sistema respiratório (BERISTEIN *et al.*, 2006). Essas e outras diferenças entre estes grupos podem ser melhores visualizadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Informações sobre o amianto e sua utilização no Brasil.

Grupos	Anfibólios	Serpentinas
Características	Possui altas quantidades de ferro em sua composição, fibras retas e pontiagudas.	Possui altas quantidades de magnésio em sua composição, fibras flexíveis e finas.
Variedades	Crocidolita, Amosita, Termotila, Antífolita, Actinolita.	Crisotila, Antigorita e Picrolita.
Biopersistência	Mais de um ano, possui alto grau de periculosidade à saúde humana.	Aproximadamente dois dias e meio. Sua periculosidade depende do tempo de exposição
Lei 9.055/95	Uso banido.	Uso banido para fabricação de telhas e caixas d'água

Fonte: Adaptado de Beristein *et al.* (2006).

Estudos mostram que existe uma relação entre o desenvolvimento de doenças no pulmão e sua exposição a amiantos. Os efeitos biológicos causados pelos asbestos ocorrem por diversos fatores, como sua carga superficial, capacidade de gerar espécies reativas (OH), dimensão e biopersistência (OTSUKI *et al.*, 2007). Neste contexto, há algumas pesquisas expondo que há diferenças

quanto a eliminação de partículas no pulmão entre os tipos de asbestos (anfíbolios e serpentinas). Tratando-se mais especificamente da crisotila, é o amianto que é eliminado mais rapidamente do pulmão, pois sua composição é rica em magnésio, diferente dos anfíbolios que são ricos em ferro (BERISTEIN *et al.*, 2006).

Apesar da capacidade de eliminação das fibras de crisotila do sistema respiratório ocorrer mais rapidamente que os anfíbolios, segundo o Critério de Saúde Ambiental nº 203 de 1998 da Organização Mundial de Saúde (OMS), a crisotila pode causar doenças pulmonares - asbestose, câncer pulmonar e mesotelioma de pleura e peritônio - a quem se expor a esta sem os devidos cuidados. Por isso, a Lei Federal 9.055/95 proibiu a utilização do amianto anfíbolio e o decreto 2.350/97 havia regulamentado (não proibido) a utilização da variedade crisotila. Porém em 2017, o Supremo Tribunal Federal (STF) proibiu a extração, industrialização, comercialização e a distribuição da fibra tipo crisotila para a fabricação de telhas e caixas d'água no Brasil.

3.1.1. Crisotila

A crisotila ou amianto branco é um dos principais minerais do grupo das serpentinas, cuja fórmula molecular é $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, possuindo 43% de MgO, 44,1% de SiO_2 e 12,9 % de H_2O , classificada como um silicato de magnésio hidratado. Sua formação está, provavelmente, relacionada à mudanças metamórficas que acontecem em rochas ultrabásicas de origem vulcânica (Figura 3.1). A crisotila também é um minério barato e abundante no Brasil e já teve permissão para ser utilizada na construção civil para fabricação de telhas, caixas d'água e outros materiais de fibrocimento e também em indústrias de confecção de produtos têxteis para produzir aventais, luvas e materiais de isolamento térmico (SCHENEIDER *et al.*, 2008).

Para a extração e transformação da crisotila utiliza-se uma tecnologia conhecida há anos, segura para os processos de mineração e beneficiamento do amianto. Entre os cuidados que devem ser tomados está o controle de desmonte de bancas, a umidificação do minério movimentado e de todas as vias de rodagem, o enclausuramento dos equipamentos de moagem e a cobertura das bancas de rejeito. Esse processo exige um baixo consumo de energia e provoca um mínimo impacto ambiental, além de gerar de empregos no Brasil, beneficiando

cerca de 170 mil pessoas da cadeia produtiva, incluindo profissionais das indústrias de beneficiamento do amianto crisotila e dos setores de distribuição e de revenda (ABREA, 2009).

Os países que mais exploram a crisotila são Canadá, Brasil, Cazaquistão, Zimbábue e Rússia. Dentre estes, o Brasil ocupa a terceira posição com cerca de 13 % da exploração mundial, possuindo apenas uma mina ativa, sendo a mina Cana Brava, situada no município de Minaçu no estado de Goiás, sob os cuidados da SAMA (Minerações Associadas). Esta mina também é considerada a maior da América Latina para obtenção deste amianto (DUARTE, 2010). Em 2012, a importação das fibras totalizou 11.932 toneladas de amianto, com preço médio de 679,00 US\$/t. No mesmo ano, o Brasil exportou 150.829 toneladas de fibras, com preço médio de 685,27 US\$/t. Dentre os países que o Brasil mais exporta o amianto tem-se: Índia, Indonésia, Colômbia, México e Malásia (PEREIRA, 2012).



Figura 3.1. Fibras de crisotila no interior da rocha. Fonte: Instituto Brasileiro de Crisotila

Estrutura da Crisotila

A estrutura da crisotila (Figura 3.2) é única e bem organizada, apresenta uma camada tetraédrica de trimidina (SiO_4) coberta com uma camada octaédrica de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), a qual está conectada a uma camada de sílica por dois dos

três grupos do MgO (por meio da ligação Mg-O-Si), constituindo uma bicamada de brucita-trimidina, sendo sua fórmula química $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (NAKAGAKI *et al.*, 2006; ANBALAGAN *et al.*, 2010).

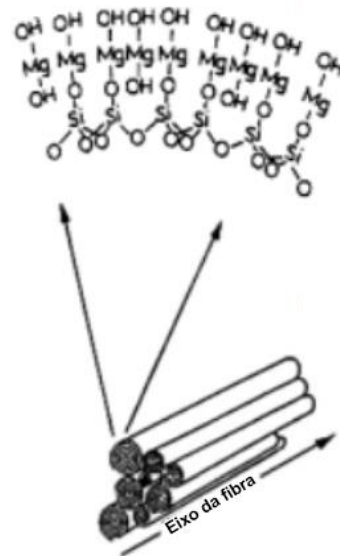


Figura 3.2. Representação das ligações da crisotila. Fonte: adaptado de Fonseca & Airoidi (2003).

Normalmente a crisotila constitui-se de bicamadas de brucita-trimidina enroladas coaxialmente, formando uma fibrila. As fibrilas quando empacotadas em feixe originam uma fibra de crisotila (WYPYCH *et al.*, 2005). A estrutura dessas fibrilas consiste em um tubo com cavidade interna vazia revestido externamente pelas camadas de $Mg(OH)_2$ e internamente pelas camadas de SiO_4 (BERNSTEIN *et al.*, 2006). Os diâmetros desses tubos externo e interno estão, respectivamente, nas faixas de 20 a 50 nm e 2 a 15 nm (VIRTA, 2002; RINAUDO *et al.*, 2003).

Características físico-químicas da crisotila

A crisotila suporta a decomposição térmica a altas temperaturas por ser um silicato hidratado. Tal decomposição ocorre em duas fases, sendo a primeira a de desidratação, entre 600 – 780 °C, e a segunda a de mudança estrutural (GIONGO *et al.*, 1997). Além desta propriedade, na Tabela 3.2 constam outras importantes para este estudo.

Tabela 3.2. Características físico-químicas da Crisotila.

Composição	Silicato de magnésio hidratado
Hábito	Fibroso asbestiforme
Sistema Cristalino	Monoclínico
Cor	Branco, esverdeado, cinza, amarelado
Brilho	Sedoso
Densidade	2,4 a 2,6 g cm ⁻³
Flexibilidade	Elevada
Tensão à tração	Aproximadamente 5841 kgf cm ⁻²
Resistência a álcalis e ácidos	Baixa
Impurezas	Ferro, cromo, níquel, cádmio
Resistência ao calor	Friável a altas temperaturas

Fonte: Adaptado de Drummond (2008).

As características mais relevantes da crisotila indicam que a mesma possui elevada resistência ao calor, à umidade e à corrosão, alta flexibilidade, não é combustível, tem alta resistência dielétrica, boa capacidade de filtragem e isolamento acústico. Estas propriedades estão relacionadas a sua composição química como, por exemplo, a resistência térmica devido ao alto teor de magnésio presente na estrutura (PETKOWICZ *et al.*, 2008). Considerando estas características (Tabela 3.2), a crisotila possui diversas aplicações como na fabricação de fibrocimento, produtos de fricção, filtros, produtos têxteis, papéis, isolantes térmicos, revestimentos de piso e produtos químicos. Outra finalidade é a utilização da sua sílica, obtida após lixiviamento da camada de brucita, que possui elevada área superficial, porosidade e centros ácidos e é utilizada como reforço para borrachas, produção de zeólitas e suporte para catalisadores (DRUMMOND, 2008).

A aplicação deste mineral em processos de adsorção ocorre devido à sua grande quantidade (densidade) de sítios ativos na superfície, que podem ser doadores de um ou dois elétrons. Além disso, a densidade desses sítios assemelha-se à de catalisadores e adsorventes muito utilizados como a Alumina e o Dióxido de Titânio (QUEIROGA *et al.*, 2005).

A crisotila é uma matéria-prima viável para obtenção de sílica, pois cerca de 50% de sua composição corresponde a SiO₂. Como possui baixa resistência a ácidos, a camada externa de Mg(OH)₂ desse filossilicato pode ser removida pelo

método de lixiviação ácida, o qual consiste em extrair substâncias minerais de uma matéria-prima utilizando solução ácida, gerando uma sílica amorfa, estrutura tubular e resíduos de magnésio (Figura 3.3) (PETKOWICZ, 2009). Devido à essas características, a sílica que é formada pode ser utilizada para produção de catalisadores, adsorventes, borrachas e outros materiais.

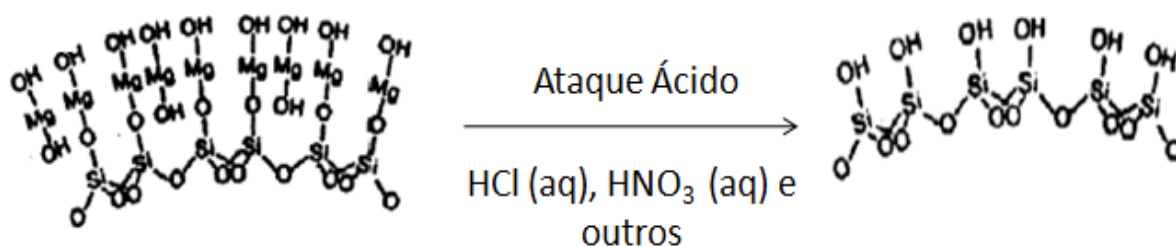


Figura 3.3. Representação da estrutura da sílica após o ataque da crisotila por ácido forte. Fonte: adaptado de Fonseca & Airoidi (2003).

3.1.2. Estudos de reações de minerais com ácidos inorgânicos

Liu e colaboradores (2007) prepararam e caracterizaram nanofios de sílica amorfa a partir da crisotila, utilizando o método da lixiviação ácida com ácido clorídrico. Os mesmos analisaram a estrutura da sílica por diferentes métodos: fluorescência de raios X (FRX), análise térmica (TGA-DTG), difração de raio X (DRX), espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram que a composição dos fios é $\text{SiO}_{1,8} \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}$, possuindo uma geometria tetraédrica (SiO_4) e morfologia cilíndrica.

Rozalen & Huertas (2013) compararam a lixiviação da crisotila em ácido nítrico, sulfúrico e oxálico (em três concentrações: 50, 100 e 200 mmol L^{-1}) a temperatura ambiente (25 °C). Os resultados foram analisados por FTIR e DRX e mostraram que o ácido nítrico formou um material silicoso amorfo, o ácido sulfúrico formou sílica amorfa, destruindo a brucita da crisotila e o ácido oxálico induziu a amorfização da crisotila e a precipitação de $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Além disso, também constataram que a medida que a concentração de ácido oxálico aumentou de 50 para 200 mmol L^{-1} , o processo de amorfização ocorreu mais rapidamente. Em comparação aos três ácidos, o oxálico demorou 9 dias, o sulfúrico 30 e o nítrico 20 dias para a formação do material a partir da reação com a crisotila.

Wang e colaboradores (2006) extraíram nanofibras de sílica da crisotila pelo método de lixiviação ácida com HCl. Os resultados foram analisados por: microscopia eletrônica de transmissão (MET), DRX, FTIR e técnicas de análises térmicas. O estudo mostrou que as nanofibras de sílica são amorfas e apresentam elevada área superficial ($368 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), um grande volume de poros ($0,51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) e é um material mesoporoso.

Fedorokov e colaboradores (2014) estudaram as características da sílica amorfa obtida a partir das serpentinas (lizardita, crisotila, calcita, magnetita e ortopedroxeno) utilizando diferentes agentes acidificantes. Os minerais foram caracterizados por DRX. Para obtenção da sílica ativa, utilizou-se uma corrente de solução de metassilicato de sódio em um vórtice contendo solução de HCl (35 %). Para a síntese de sílica-gel adicionou-se dióxido de carbono em um reator continuamente agitado (CSTR) contendo solução de Na_2SiO_3 . A sílica obtida foi caracterizada por difração de raio X, análise de adsorção de gás nitrogênio, método de isotermas de BET, t-métodos, método Barret-Joyner-Halenda (BJH) e Teoria da Densidade Funcional Não-Linear. Após os experimentos, concluíram que a área superficial da sílica formada depende do pH, pois o meio mais ácido obteve uma sílica com maior área específica.

Tabela 3.3.Estudos de obtenção de sílica a partir da crisotila com soluções ácidas.

Autor	Material utilizado	Método para obter sílica	Ácido utilizado	Métodos de caracterização	Resultados
Liu <i>et al.</i> (2007)	Crisotila natural	Lixiviação ácida	Ácido clorídrico	FRX, TGA-DTA, DRX, FTIR e SEM	SiO _{1,8} .0,6H ₂ O, tetraédrica e cilíndrica.
Rozalen <i>et al.</i> (2013)	Crisotila	Lixiviação ácida	Ácido nítrico, sulfúrico e oxálico	FTIR e XRD	ácido nítrico-silicoso amorfo (20 dias), o ácido sulfúrico-sílica amorfa (30 dias), ácido oxálico -amorfização da crisotila e precipitação de MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (9 dias)
Wang <i>et al.</i> (2006)	Crisotila	Lixiviação ácida	Ácido clorídrico	TEM, XRD, FT-IR e técnicas de análises térmicas	Nanofibras de sílica amorfas, área superficial de 368 m ² g ⁻¹ , e volume de poros (0,51 cm ³ g ⁻¹), sendo mesoporoso.
Fedorokov <i>et al.</i> (2014)	metassilicato de sódio	Lixiviação ácida	Ácido clorídrico e dióxido de carbono	DRX, análise de adsorção de gás nitrogênio, método de isotermas de BET, t-métodos, BJH e NLDFT	área superficial da sílica formada depende do pH, meio mais ácido obteve uma sílica com área maior

Na Tabela 3.3 são apresentados os estudos de reações de minerais com ácidos inorgânicos evidenciando os métodos, tipos de ácidos utilizados, tipos de análise e resultados obtidos. O método mais utilizado para obter a sílica da crisotila é a lixiviação ácida, porém podem ser usados diferentes tipos ácidos. Cada ácido poderá trazer características novas a sílica obtida, uma melhor capacidade para adsorção, um maior volume de poros, estrutura diferente. Sendo assim, dependendo do material que se deseja obter ou aplicar, deverão ser feitos estudos para determinar o melhor método para a obtenção da sílica. Além disso, também é possível modificar a estrutura da crisotila utilizando ácidos inorgânicos sem ocasionar a lixiviação completa deste mineral (retirada da camada de $Mg(OH)_2$) e sem deixar resíduos de magnésio, dentre esses ácidos pode-se trabalhar com o ácido fosfórico, pois não é tóxico, não é volátil e possui fosfato (PO_4^{3-}) em sua composição.

3.2. Ácido fosfórico (H_3PO_4)

O ácido fosfórico também denominado ácido ortofosfórico possui fórmula química H_3PO_4 e massa molar igual a $95,9951 \text{ g mol}^{-1}$. É classificado como um ácido fraco na escala de ácidos inorgânicos (BERGDORF *et al.*, 1978). Dentre os ácidos derivados do fósforo, este é o que possui mais aplicações e maior importância comercial. Geralmente, é usado e comercializado em forma de soluções aquosas com concentração de 75 a 85% em volume, que possuem um aspecto claro, inodoro, não volátil e com uma viscosidade aparente maior que da água. O custo do ácido fosfórico é similar a outros ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico e pode variar entre R\$ 50,00 a R\$ 70,00 por litro, dependendo da marca e composição do produto.

Na indústria, este composto pode ser obtido por duas maneiras diferentes: via úmida ou via seca (ou térmica). A primeira é a mais utilizada para sua produção, neste processo rochas contendo fosfatos de cálcio reagem com ácido sulfúrico, obtendo uma espécie de gesso, o qual é hidratado. O segundo método consiste na queima do fósforo branco ao ar livre, formando P_4O_{10} seguida de uma hidrólise, apesar deste processo não ser o mais utilizado, o ácido fosfórico produzido atinge o nível farmacêutico, sendo de melhor qualidade (AHMED *et al.*, 2007; KHOUALDIA *et al.*, 2013).

O ácido fosfórico é o derivado do fósforo com maior importância comercial e possui diversas aplicações devido às suas características físicas e químicas (Tabela 3.4). Dentre essas aplicações, na indústria, tem-se: produção de fertilizantes, sal mineral para alimentação animal, fabricação de chocolate, indústria farmacêutica e de bebidas, formulação de detergente, abrillantador de alumínio, processamento de alimentos, e outras (GILANI *et al.*, 2018). Como o H_3PO_4 pode ser utilizado na indústria de alimentos ressalta-se a sua não toxicidade, principalmente no manuseio, diferente de outros ácidos inorgânicos fortes muito utilizados para realizar a lixiviação da crisotila.

O ácido fosfórico não é tóxico, porém em soluções aquosas concentradas (75-85 %) pode ser corrosivo, devendo-se tomar cuidado ao manuseá-lo nessas condições. Além disso, está associado à eutrofização dos corpos d'água, pois possui fósforo em sua estrutura e pode formar compostos contendo fosfato por reações químicas (CELERIER *et al.*, 2018).

Tabela 3.4. Propriedades do ácido fosfórico.

Propriedade	Valor
Densidade	1,684 g cm ⁻³
Massa molecular	97,97 g mol ⁻¹
pH (solução 85%)	< 1
Ponto de congelamento (puro)	21 °C
Ponto de ebulição	158 °C
Solubilidade em água	100 %
Concentração comercial	85 % (em água)

Fonte: Adaptado de Bergdorf *et al.* (1978).

O ácido fosfórico é capaz de se ligar a minerais contendo magnésio e cálcio devido à presença do fosfato (PO_4^{3-}) em sua estrutura. Isso faz com que ocorra uma modificação na superfície desses minerais, trazendo novas propriedades a estes, inclusive para formação de adsorventes e catalisadores (GILANI *et al.*, 2018; KHOUALDIA *et al.*, 2013).

3.2.1. Estudos de adsorventes contendo ácido fosfórico

Sugiyama e colaboradores (2009) estudaram a remoção do íon amônio de águas residuais industriais utilizando hidrogenofosfato de magnésio, caracterizado por MEV, com análise da composição do efluente por cromatografia. Preparam

uma solução padrão utilizando cloreto de amônio (8,15 mmol : 100 mL) e adicionaram 1,42 g do material adsorvente, mantendo o sistema sob agitação e também fizeram os testes de adsorção para as águas residuais. Foram realizados experimentos em diferentes pH (8; 9; 9,3 e 10), os quais mostraram que a taxa de remoção aumentou com o aumento do pH (Tabela 3.5).

Peng e colaboradores (2017) realizaram a adsorção dos metais Cu(II) e Cd (II) utilizando biocarvão modificado por ácido fosfórico. A modificação no adsorvente aumentou a área superficial do mesmo e aumentou os grupos funcionais contendo oxigênio. O biocarvão modificado adsorveu os íons metálicos mais fortemente. O material foi analisado por difração de raioX (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), indicando a melhora na estrutura do carvão modificado para a adsorção dos metais, bem como a formação de complexos com os íons metálicos em solução. Portanto, a mudança nos biocarvões através do H₃PO₄ foi eficaz na adsorção melhorando a afinidade pelos metais pesados.

Tabela 3.5. Estudos de adsorventes contendo ácido fosfórico ou derivados.

Autores	Adsorbato	Adsorvente	Métodos de caracterização	Resultados
Suguyama <i>et al.</i> (2009)	Amônio	Hidrogenofosfato	MEV	65% de remoção de amônio em pH 10
Peng <i>et al.</i> (2017)	Cu(II) e Cd(II)	Biocarvão ativado com H ₃ PO ₄	DRX, FTIR	Formação de complexos entre o biocarvão e os metais

Pelos estudos citados (Tabela 3.5) percebe-se que o ácido fosfórico pode ser utilizado tanto para adsorção quanto para o tratamento de adsorventes com diferentes tipos de adsorbato. Os resultados se mostraram eficientes com 65 % de remoção do íon amônio, aumento na área superficial do biocarvão e aumento dos grupos funcionais contendo oxigênio.

3.3. Adsorção

O processo de adsorção vêm se mostrando eficiente nos últimos anos devido à sua capacidade de purificação de misturas químicas, sendo sua principal utilização no tratamento de efluentes para a separação de substâncias tóxicas e poluentes (RIBAS *et al.*, 2014). A adsorção é uma operação unitária que engloba o processo de transferência de massa sólido-fluido (líquido ou gás), que consiste em concentrar na fase sólida substâncias existentes na fase fluida, permitindo separar as mesmas de outros compostos presentes em solução (GOMIDE, 1987; RUTHVEN, 1984).

Esta operação unitária pode ser classificada em: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção), o que depende da natureza das forças superficiais atuantes no processo. O tipo de interação existente entre adsorbato/adsorvente depende da organização dos grupos funcionais dos mesmos. Contudo, em alguns casos, torna-se difícil determinar qual o tipo, pois podem estar acontecendo os dois simultaneamente ou uma ocorrência intermediária (VOLESKY, 1990).

A fisissorção acontece quando as moléculas da fase fluida ficam retidas na fase sólida (adsorvente) devido apenas a existência de interações intermoleculares de van der Waals, sem a ocorrência de reação química. Sendo assim, o processo pode ser revertido por dessorção. Na maioria das vezes a quimissorção é um processo irreversível, pois ocorre a troca de elétrons (reações químicas) entre o adsorvente e o adsorbato (MELO *et al.*, 2012).

Os processos de adsorção podem ocorrer em batelada ou em sistemas contínuos. No primeiro, o adsorvente é colocado em contato com o fluido sob agitação durante um certo tempo até se alcançar uma determinada quantidade de remoção, neste caso é importante que haja agitação constante para que a transferência do soluto da fase fluida para a interface sólido-fluido ocorra de maneira eficaz (MELO *et al.*, 2012). Nos sistemas contínuos, geralmente emprega-se uma coluna de leito fixo, onde o efluente (fase fluida) é alimentado na coluna empacotada, sob fluxo ascendente ou descendente. Em ambos os casos, a taxa de remoção de adsorção diminui conforme o tempo, pois os sítios ativos dos adsorventes vão sendo ocupados (GOMIDE, 1987).

Existem fatores que influenciam na eficiência do processo de adsorção que podem facilitar ou dificultar, independente de ocorrer em batelada ou sistema contínuo, ou se for de natureza química ou física. Esses parâmetros são o material adsorvente, o pH e a temperatura da reação, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato, a velocidade de agitação para os sistemas em batelada e a vazão para sistemas contínuos. O adsorvente deve possuir alta porosidade para reter as partículas que estiverem na fase fluida, baixo custo e capacidade de reutilização (LIU *et al.*, 2017).

3.3.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que o adsorbato fica retido na superfície do adsorvente, pois avalia a diminuição da concentração do adsorbato em função do tempo, determinando a melhor condição para realizar o processo em escalas industriais. A cinética depende da natureza (química ou física) das interações entre o adsorvente e o adsorbato, porosidade e área específica do material e concentração inicial de soluto (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção ocorre em quatro etapas (Figura 3.4). A primeira é o transporte do seio da solução até a camada limite do sólido. A segunda é o transporte por difusão através da camada limite. A terceira é a passagem através dos poros do adsorvente. Na quarta e última etapa, ocorre a ligação do adsorbato em um sítio ativo da fase sólida (RUTHVEN, 1984).

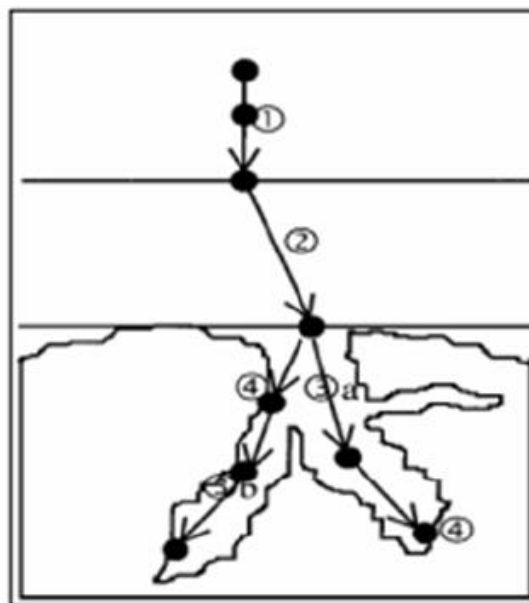


Figura 3.4. Etapas do processo de adsorção.

Existem modelos para descrever os dados experimentais das cinéticas de adsorção, em que é possível determinar as constantes de velocidade de adsorção para diferentes temperaturas e encontrar a Energia de Ativação pela Equação de Arrhenius (FOGLER, 2002) (Equação 3.1). Dentre os modelos mais utilizados tem-se o de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.1)$$

Em que,

k = constante de velocidade;

A = fator pré-exponencial;

E_a = Energia de ativação (J mol⁻¹);

T = Temperatura (K);

R = constante dos gases (J mol⁻¹ K⁻¹).

Para ajustar os dados experimentais cinéticos aos modelos já mencionados é preciso determinar a capacidade de adsorção em um tempo t, dado pela Equação 3.2.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad (3.2)$$

q_t = capacidade de adsorção em um tempo t (mg g⁻¹)

C_i = concentração inicial de adsorbato na fase líquida (mg L⁻¹);

C_t = concentração de adsorbato em um tempo t na fase líquida (mg L⁻¹);

m = massa de adsorvente (g);

V = Volume da solução (L).

Cinética de pseudo-primeira ordem

Este modelo geralmente é utilizado em adsorção de solução líquida e se baseia na capacidade de adsorção de um sólido. Ele pode ser representado pela Equação 3.3 (LAGERGREN, 1898).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.3)$$

Em que,

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})

q_t = capacidade de adsorção em um tempo t (mg g^{-1})

k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

t = tempo de contato adsorbato/adsorvente (min)

Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 3.4) também é muito utilizado para representar cinéticas de adsorção (HO *et al.*, 1996).

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3.4)$$

Em que,

q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t = capacidade de adsorção em um tempo t (mg g^{-1});

k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

t = tempo de contato adsorvente/adsorbato (min).

Modelo de difusão intrapartícula

Caso o mecanismo de adsorção definitivo não possa ser descrito pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, pois não levam em conta as etapas do processo de adsorção, o modelo de difusão intrapartícula é o melhor para ser empregado. Conforme Weber e Morris (1963), caso a difusão intrapartícula seja o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (Equação 3.5).

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3.5)$$

Em que,

q_t = capacidade de adsorção em um tempo t (mg g^{-1});

k_{dif} = constante da taxa de adsorção do modelo de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$);

t = tempo de contato adsorvente/adsorbato (min);

C = constante relacionada com a resistência à difusão (mg g⁻¹).

3.3.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem a capacidade de adsorção dos materiais, pois são curvas que mostram a quantidade de substância adsorvida pela quantidade de adsorvente utilizada (q_e em mg g⁻¹) em função da concentração de adsorbato (C_e em mg L⁻¹) da solução no equilíbrio (RUTHVEN, 1984).

Para realizar as isotermas de adsorção é preciso colocar a solução com o adsorbato em contato com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio, ou colocar a mesma massa de adsorvente em contato com diferentes concentrações iniciais de adsorbato, ambos a uma temperatura constante. Assim, obtêm-se a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material adsorvido a uma determinada temperatura (GOMIDE, 1987; RUTHVEN, 1984). Para sistemas em batelada, a quantidade de adsorbato por unidade de massa de material adsorvente (q) pode ser obtida pela Equação (3.6).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (3.6)$$

Em que,

q_e = quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

C_i = concentração inicial de adsorbato na fase líquida (mg L⁻¹);

C_e = concentração de adsorbato no equilíbrio na fase líquida (mg L⁻¹);

m = massa de adsorvente (g);

V = volume da solução (L).

As isotermas são reconhecidas pela natureza da inclinação da parte inicial da curva e são divididas em quatro subgrupos de acordo com a forma das partes das curvas mais distantes da origem, e modificações da inclinação e o significado dos patamares. As curvas dos tipos de isotermas mais conhecidos estão presentes na Figura 3.5 (GILES *et al.*, 1960 e BRUNAUER *et al.*, 1940).

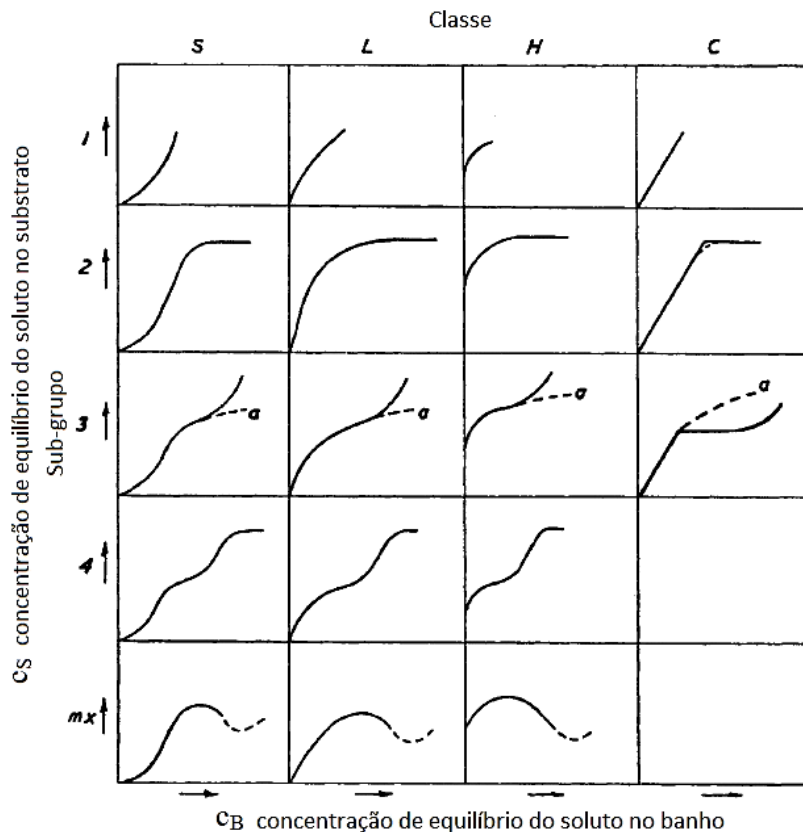


Figura 3.5. Modelos de isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de Giles *et al.*, 1960.

As isotermas do tipo S são sigmoidais, possuem a curvatura inicial voltada para cima, o que indica que as interações entre o adsorvente e o adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente. As isotermas da espécie L (Langmuir) apresentam a curvatura inicial voltada para baixo, pois ocorre uma diminuição dos sítios ativos presentes no adsorvente. As curvas do tipo H (alta afinidade) acontecem quando o adsorvente e o adsorbato apresentam fortes interações, a adsorção ocorre rapidamente e logo o equilíbrio é atingido. As isotermas da espécie C (partição constante) apresentam um comportamento linear, evidenciando que o número de sítios ativos é constante (GILES *et al.*, 1960; LIMOUSIN *et al.*, 2007).

Diversos modelos podem ser utilizados para representar dados experimentais de equilíbrio de adsorção, a isoterma de Langmuir é o modelo mais utilizado. Ainda existem outros presentes na literatura que podem ser teóricos, semi-empíricos e empíricos, os quais descrevem o comportamento destas isotermas como: Freundlich, Temkin, Radke-Prausnitz, Redlich-Petterson, Tóth, Sips e BET.

Modelo de isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir indica que as forças que atuam no processo de adsorção assemelham-se àquelas que envolvem uma reação química (LANGMUIR, 1918). Este modelo leva em conta as seguintes considerações:

- 1) Adsorbatos são adsorvidos quimicamente em um número fixo de sítios;
- 2) Cada sítio pode reter apenas uma espécie adsorvente;
- 3) Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- 4) Não há interação entre as espécies adsorvidas.

Este modelo geralmente possui um comportamento de isoterma do tipo L2 (Figura 3.6) e pode ser representado pela Equação (3.7):

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.7)$$

Em que,

C_e = Concentração de adsorbato no equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1});

q_e = quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{\max} = quantidade máxima de adsorbato por g de adsorvente (mg g^{-1});

K_L = constante de equilíbrio de adsorção (L mg^{-1}).

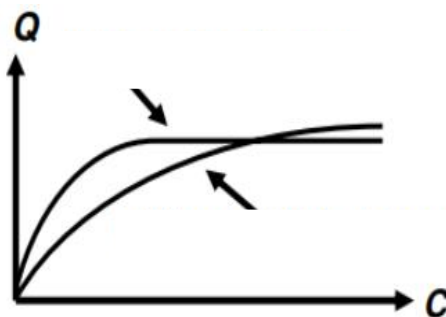


Figura 3.6. Comportamento de uma isoterma de Langmuir. Fonte: Adaptado de Limousin *et al.*, 2007.

Modelo de isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera a existência de uma cobertura superficial infinita, que corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios

de adsorção. Este modelo é empírico e apresenta um comportamento do tipo H2 (Figura 3.7) e é dado pela Equação 3.8 (FREUNDLICH, 1909).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

Em que,

q_e = quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1});

K_F = constante de adsorção de Freundlich (L mg^{-1});

$1/n$ = fator que expressa se a isoterma é favorável.

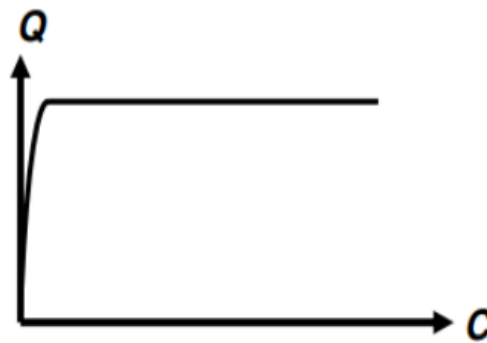


Figura 3.7. Comportamento de uma isoterma de Freundlich. Fonte: Adaptado de Limousin *et al.*, 2007.

Modelo de isoterma Langmuir Sigmoidal

A isoterma de Langmuir Sigmoidal é utilizada para descrever isotermas do tipo S, em que leva-se em conta a presença de dois mecanismos durante o processo (LIMOUSIN *et al.*, 2007). Este modelo é representado pela Equação (3.9) e seu comportamento é dado pela Figura 3.8.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e + \frac{K_S}{C_e}} \quad (3.9)$$

Em que,

q_e = quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1});

K_L = constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1});

K_S = constante de equilíbrio de adsorção Sigmoidal (mg L^{-1}).



Figura 3.8. Comportamento de uma isoterma de Freundlich. Fonte: Adaptado de Limousin *et al.*, 2007.

Modelo de isoterma de Hill Sigmoidal

Assim como o modelo anterior, a isoterma de Hill Sigmoidal Equação (3.10) também descreve dados experimentais de isotermas do tipo S (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

$$q_e = q_{max} \frac{C_e^m}{K_H^m + C_e^m} \quad (3.10)$$

Em que,

q_e = quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} = quantidade máxima de adsorbato por g de adsorvente (mg g^{-1});

C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1});

K_H = constante de equilíbrio (mg L^{-1});

m = parâmetro do modelo de Hill Sigmoidal.

3.3.3. Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção são importantes para determinar a natureza, espontaneidade e a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, os quais podem ser obtidos a partir dos dados de equilíbrio q_e/C_e versus C_e .

A energia de Gibbs (ΔG) e a entropia (ΔS) podem ser considerados para a determinação da espontaneidade da reação. Valores negativos de ΔG indicam a espontaneidade no processo adsortivo. A constante de distribuição (K_d) pode ser definida pela Equação 3.11 (HAN *et al.*, 2006):

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.11)$$

Em que,

K_d = constante de distribuição ($L g^{-1}$);

q_e = quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio ($mg g^{-1}$)

C_e = concentração de adsorbato na fase líquida em equilíbrio ($mg L^{-1}$)

A constante de distribuição (K_d) pode ser também interpretada como a constante de Henry, a qual em baixas concentrações segue um comportamento linear conforme a lei de Henry (RUTHVEN, 1984). Os valores de K_d também podem ser obtidos como a razão de q/C_e extrapolados para $C_e \rightarrow 0$. Determinado o valor de K_d , deve-se fazer a conversão deste para a constante de equilíbrio termodinâmico (K_a) utilizando o coeficiente de atividade no equilíbrio (γ_e), e assim encontrar o valor de ΔG pela Equação 3.12, apresentada a seguir (HAN *et al.*, 2006):

$$\Delta G = -RT \ln K_a \quad (3.12)$$

Em que,

ΔG = variação da energia de Gibbs de adsorção ($J mol^{-1}$);

K_a = constante de equilíbrio termodinâmico (adimensional);

R = constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1} K^{-1}$);

T = temperatura absoluta do sistema (K).

Quando são conhecidos valores de K_a para diferentes temperaturas, pode-se construir o gráfico ΔG versus T , e assim determinar os valores de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS), pela inclinação e pela intersecção da reta com o eixo das ordenadas conforme a Equação (3.13) (HAN *et al.*, 2006):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.13)$$

Valores positivos de ΔH indicam que o processo é endotérmico, enquanto que valores negativos indicam que é exotérmico. Se o ΔS é positivo, pode ocorrer um aumento na aleatoriedade na interface sólido-solução, originada a partir de mudanças estruturais em ambos adsorvente e adsorbato. Na Tabela 3.6 está

resumido os significados físicos para a adsorção conforme os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS (MAHMOODI *et al.*, 2011).

Tabela 3.6. Características do processo de adsorção em função dos parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS .

Processo de adsorção	Parâmetros Termodinâmicos
Espontâneo	ΔG (-)
Não espontâneo	ΔG (+)
Exotérmico	ΔH (-)
Não exotérmico	ΔH (+)
Há afinidade adsorvente/adsorbato	ΔS (+) e ΔG (-)
Não há afinidade adsorvente/adsorbato	ΔS (+) e ΔG (+)

Fonte: Adaptado de Dias *et al.* (2015).

3.3.4. Estudos de adsorção utilizando crisotila como adsorvente

Liu e colaboradores (2013) realizaram adsorção de íons Cu (II) utilizando crisotila modificada, variando alguns parâmetros experimentais (pH, temperatura, concentração inicial de Cu (II)). Os dados foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, o primeiro apresentando o melhor ajuste e uma capacidade de adsorção máxima de 1,574 mmol g⁻¹ a 333 K. A cinética de adsorção para o Cu (II) em crisotila modificada seguiu a cinética de pseudo-segunda ordem.

Cheng e colaboradores (2014) estudaram a adsorção de metal Tório (IV) em nanotubos de crisotila. O adsorvente preparado foi caracterizado por DRX, MEV, TEM, FTIR, XPS e adsorção-dessorção de N₂. A análise da adsorção foi feita pelas técnicas de FTIR e XPS, sendo a isoterma de Langmuir a que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio e obtiveram um modelo cinético de pseudo-segunda ordem. O parâmetro que mais influenciou a adsorção de Tório (IV) foi o pH.

Tabela 3.7.Estudos de adsorção utilizando crisotila como adsorvente. **(procurar mais estudos de adsorção com crisotila)**

Autores	Adsorbato	Adsorvente	Métodos de caracterização	Resultados
Liu <i>et al.</i> (2014)	Cu (II)	Crisotila modificada	-	Melhor ajuste aos modelos de Langmuir e pseudo-segunda ordem
Cheng <i>et al.</i> (2014)	Tório (IV)	Nanotubos de crisotila	DRX, FTIR, TEM, MEV, XPS, fisissorção de N ₂	Melhor ajuste aos modelos de Langmuir e pseudo-segunda ordem, pH foi o que mais influenciou

Os estudos (Tabela 3.7) mostram a relevância da adsorção no tratamento de efluentes contendo contaminantes, bem como a utilização do amianto crisotila como material adsorvente, independente de sua morfologia: modificada ou em nanotubos.

3.3.5. Estudos de adsorção de nitrogênio amoniacal

Arslan e colaborador (2012) testaram espécies de zeólitas para adsorção de íons amônio. O maior percentual de remoção atingida foi com a zeólita 13 X. Avaliaram-se os parâmetros: velocidade de rotação, pH, tempo, concentração de adsorvente e concentração inicial de adsorbato para determinar a melhor condição. Utilizaram-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para ajustar os dados experimentais, obtendo, respectivamente, coeficientes de correlação de 0,54; 0,93 e 0,89. Também calcularam a energia de ativação de 5420 J mol⁻¹, o que indicou que o processo de adsorção possui natureza física. Também aplicaram o processo para águas residuárias de abatedouros de frango e obtiveram resultados similares aos realizados para a solução sintética.

Wang e colaboradores (2014) desenvolveram um adsorvente de paligorskita para remover e recuperar NH₃ de efluentes contendo amônia para reuso agrônomico. Eles realizaram testes de adsorção em batelada para determinar a melhor condição. A isoterma que melhor representou os dados foi a de Freundlich com modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Pelos resultados,

o equilíbrio foi atingido com 12 minutos com capacidade de adsorção de 237,6 mg g⁻¹. Concluíram que o adsorvente possui boa capacidade de retenção de água, podendo conservar a umidade do solo, além de ser econômico e ecologicamente correto para utilizar na agricultura e horticultura.

Jing e colaboradores (2017) estudaram a adsorção de amônio utilizando haloisita. Avaliaram pH, tempo, concentração inicial de amônio e de adsorvente. Após os experimentos, determinaram que a adsorção de amônio na haloisita foi saturada em 1,66 mg g⁻¹, com pH de 5,6, concentração de 600 mg L⁻¹ a 303 K. Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich se ajustaram aos dados, seguindo uma cinética de pseudo-segunda ordem. Os pesquisadores concluíram que a adsorção de solos de mineração de terras raras iônicas para o amônio foi favorável.

Nos estudos feitos anteriormente (Tabela 3.8), o processo de adsorção se mostrou eficaz na remoção de nitrogênio amoniacal. Em alguns casos, utilizaram-se diferentes minerais como material adsorvente, que se assemelham com a crisotila. Em sua maioria, os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich são os que melhores se ajustam aos dados de equilíbrio.

Tabela 3.8. Estudos de adsorção utilizando crisotila como adsorvente.

Autores	Adsorvente	Parâmetros avaliados	Resultados
Arslan <i>et al.</i> (2012)	Zeólita	Velocidade de agitação, pH, tempo, concentração de adsorvente, concentração inicial de adsorbato	Processo de natureza física, modelo de isoterma de Freundlich melhor se ajustou aos dados.
Wang <i>et al.</i> (2014)	Paligorsquita	-	Isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos dados com $q_{\max} = 273 \text{ mg g}^{-1}$.
Jing <i>et al.</i> (2017)	Haloisita	pH, tempo, concentração inicial de amônio e concentração de adsorvente	Melhor condição: pH=5,6, $C_i = 600 \text{ mg L}^{-1}$, $q_{\max}=1,66 \text{ mg g}^{-1}$

3.4. Nitrogênio amoniacal (N-NH₃)

O nitrogênio é um elemento fundamental para existência da vida no planeta, pois se encontra na constituição de proteínas, vitaminas, enzimas e hormônios. Contudo, em excesso causa eutrofização nos corpos d'água, acarretando alteração no odor, sabor, turbidez e cor da água, além da redução do oxigênio dissolvido, provocando a extinção de peixes e outras espécies aquáticas (SUGIYAMA *et al.*, 2009; SMITH *et al.*, 2009).

Em seu ciclo, o nitrogênio apresenta diferentes formas e estados de oxidação (Figura 3.6), sendo encontrado abundantemente em sua forma gasosa N₂, presente no ar. Também é encontrado na forma de nitrogênio amoniacal (NH₃ e NH₄⁺), nitrito (NO₂²⁻), nitrato (NO₃⁻), entre outras formas orgânicas (ALABURDA *et al.*, 1998).

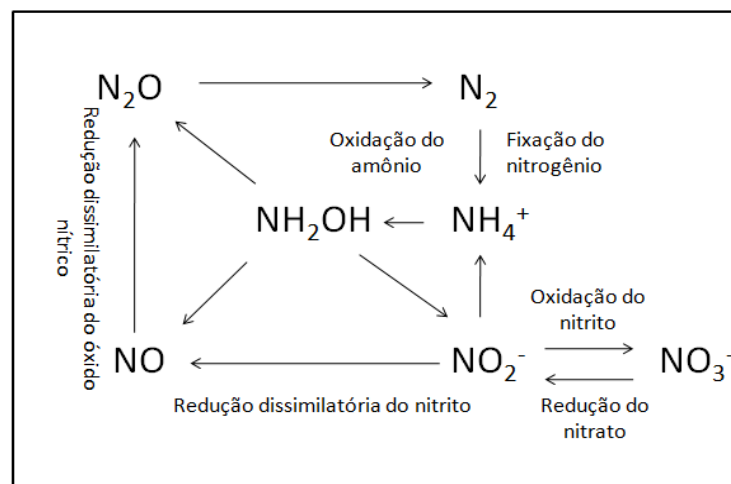


Figura 3.9. Ciclo do nitrogênio. Fonte: Adaptado de Alaburda *et al.* (1998).

O nitrogênio amoniacal é encontrado em duas formas: ionizada (amônia ionizada NH₄⁺) ou não ionizada (amônia livre NH₃). A soma das concentrações das duas espécies compõe a concentração total de nitrogênio amoniacal. Em meio aquoso a amônia pode assumir essas duas formas, dependendo do pH. O equilíbrio entre essas espécies depende das características dos corpos d'água, se ocorrer um aumento no pH, a reação é deslocado no sentido da amônia livre, o contrário desloca o equilíbrio no sentido de NH₄⁺ (Equação 3.13) (SOLTANI *et al.*,

2015). Na Tabela 3.9 estão presentes algumas propriedades físico-químicas do nitrogênio amoniacal.

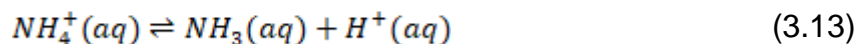


Tabela 3.9. Propriedades físico-químicas do nitrogênio amoniacal nas espécies NH_3 e NH_4^+ .

Propriedade	Valor
Amônia predominante (NH_3)	pH>9,3
Amônio predominante (NH_4^+)	pH<9,3
Massa Molar (M)	NH_3 - 17 g mol ⁻¹ e NH_4^+ - 18 g mol ⁻¹
pK _a	NH_3 - 23 e NH_4^+ - 9,25
Estrutura molecular	NH_3 - piramidal e NH_4^+ - tetraédrica

Fonte: Vogel, 1981.

Dentre as formas da amônia, o NH_3 é a mais tóxica, pois sua permeabilidade através da membrana celular de organismos vivos é maior em relação a sua forma ionizada. Este fato causa perda de equilíbrio no ambiente, aumento da atividade respiratória e batimentos cardíacos e danos ao fígado e rins em organismos aquáticos (DIAS *et al.*, 2015).

O nitrogênio amoniacal, quando presente no ambiente em altas concentrações é tóxico ao fitoplâncton, zooplâncton e aos peixes, causando o desequilíbrio da fauna e da flora. A amônia em meio aquoso inibe a fotossíntese das algas, pois atravessa membranas biológicas, alterando o sistema fotossintético (SUGIYAMA *et al.*, 2009).

Diversas atividades humanas geram efluentes que contém elevadas cargas de nitrogênio amoniacal como: indústria farmacêutica, fertilizantes, petroquímica, alimentos, além de resíduos sólidos de suinocultura e urbanos, e também excrementos de aves. Devido a estas ações que causam poluição ao meio ambiente, principalmente solos e corpos d'água, as legislações ambientais apresentam regulamentações que restringem o despejo de efluentes contendo nitrogênio amoniacal e outros compostos (SOLTANI *et al.*, 2015).

A resolução CONAMA 430/2011, que complementa a CONAMA 357/2005, determina padrões de lançamento de efluentes para qualquer fonte poluidora. Especificamente para os resíduos contendo nitrogênio amoniacal total, esta regulamentação restringiu a concentração a 20 ppm para o despejo deste poluente.

Existem algumas alternativas de tratamento para esses efluentes com alta carga de nitrogênio amoniacal, sendo estes alguns processos biológicos e outros físico-químicos. Dentre os processos físico-químicos, destaca-se o processo de adsorção (item 3.3.4), que apresenta algumas vantagens em relação a outros processos, pois são favoráveis economicamente, em alguns casos, permitem a reutilização do adsorvente.

3.5. Considerações Parciais

Dentro do contexto abordado, é importante que se busque novas aplicações para o amianto crisotila devido às suas características físico-químicas, visto que está proibida sua utilização para produção de telhas e outros produtos. Além disso, deve-se buscar alternativas para o tratamento de efluentes que contêm nitrogênio amoniacal, pois em excesso pode causar desequilíbrio ambiental. Com isso, o presente trabalho objetiva desenvolver um adsorvente de nitrogênio amoniacal com a fibra mineral crisotila e ácido fosfórico, pois este é um ácido pouco estudado com o amianto crisotila e não é tóxico. Ressalta-se que não é intuito deste trabalho obter sílica a partir da lixiviação da brucita com o ácido ortofosfórico, e sim obter uma espécie de compósito sílica/fosfato de magnésio que tenha a capacidade de adsorver nitrogênio amoniacal de soluções aquosas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

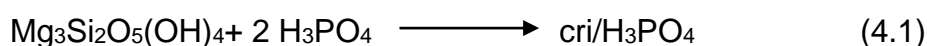
4.1. Materiais

Para síntese dos adsorventes utilizou-se o amianto crisotila doado pelo Instituto Brasileiro de Crisotila – IBC, localizado na cidade de Goiânia - Goiás e ácido orto-fosfórico 85% (NEON). Para os testes de adsorção, as soluções sintéticas foram preparadas com amônio (NH_4Cl) 99,9% (J.T. Baker).

Os nomes das amostras que serão utilizados no decorrer do trabalho e suas definições estão presentes na Tabela 4.1. A nomenclatura desses compostos levou em consideração as proporções de 1 mol de crisotila ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - 276 g mol^{-1}), conforme a Equação 4.1 e 1, 2, 3 mols de ácido fosfórico (H_3PO_4 - 196 g mol^{-1}) e os métodos utilizados para a síntese dos mesmos (métodos 1, 2 e 3).

Tabela 4.1. Nome e definições dos adsorventes sintetizados de acordo com as proporções (1:1, 1:2 e 1:3) de crisotila:ácido fosfórico e os métodos (1, 2 e 3).

Nome das amostras	Definição
(cri/ H_3PO_4 1:1) ₁	Adsorvente formado com proporção de 1 mol de crisotila para 1 mol de H_3PO_4 pelo método 1
(cri/ H_3PO_4 1:2) ₁	Adsorvente formado com proporção de 1 mol de crisotila para 2 mol de H_3PO_4 pelo método 1
(cri/ H_3PO_4 1:3) ₁	Adsorvente formado com proporção de 1 mol de crisotila para 3 mol de H_3PO_4 pelo método 1
(cri/ H_3PO_4 1:1) ₂	Adsorvente formado com proporção de 1 mol de crisotila para 1 mol de H_3PO_4 pelo método 2
(cri/ H_3PO_4 1:2) ₂	Adsorvente formado com proporção de 1 mol de crisotila para 2 mol de H_3PO_4 pelo método 2
(cri/ H_3PO_4 1:3) ₂	Adsorvente formado com proporção de 1 mol de crisotila para 3 mol de H_3PO_4 pelo método 2
(cri/ H_3PO_4 1:1) ₃	Adsorvente formado com proporção de 1 mol de crisotila para 1 mol de H_3PO_4 pelo método 3
(cri/ H_3PO_4 1:2) ₃	Adsorvente formado com proporção de 1 mol de crisotila para 2 mol de H_3PO_4 pelo método 3
(cri/ H_3PO_4 1:3) ₃	Adsorvente formado com proporção de 1 mol de crisotila para 3 mol de H_3PO_4 pelo método 3



4.2. Síntese dos adsorventes

A síntese dos adsorventes com as fibras de crisotila e ácido fosfórico ocorreu em 4 etapas, conforme o esquema da Figura 4.1.

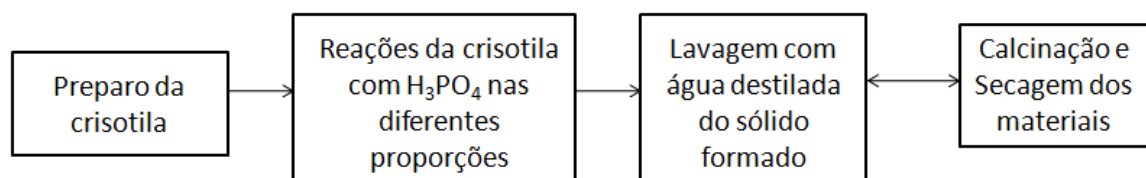


Figura 4.1. Etapas do preparo dos adsorventes.

4.2.1. Preparo da Crisotila

As fibras de crisotila foram peneiradas em tamises com abertura de malha entre 4 e 28 mesh para separar o mineral de pedras, areia e algumas impurezas até obter quantidade suficiente de fibras com diâmetros conhecidos para realizar as reações com ácido fosfórico. Cerca de 100 g de fibras de crisotila foram obtidas com diâmetro de partícula entre 1,4 e 2,7 mm, as quais foram lavadas com água deionizada corrente, secas em estufa (TECNAL modelo TE-393/2) a 105 °C até massa constante.

4.2.2. Reações das fibras de crisotila com ácido fosfórico

Testaram-se três proporções molares diferentes de crisotila e ácido fosfórico, sendo 1:1, 1:2 e 1:3 de crisotila e H₃PO₄, respectivamente. Também utilizaram-se 3 métodos para as três proporções citadas.

No método 1 (Figura 4.2), colocaram-se quantidades adequadas de crisotila e ácido fosfórico em 3 recipientes diferentes a fim de obter as 3 diferentes proporções molares (Tabela 4.1). Em seguida adicionou-se 50 mL de água deionizada e mantiveram-se os sistemas sob aquecimento a 50 °C em banho-maria por 6 horas. Posteriormente as amostras foram lavadas uma vez com água corrente destilada e secas em estufa a 105 °C até massa constante. Determinou-se se houve perda ou ganho de massa em relação à massa inicial de crisotila.

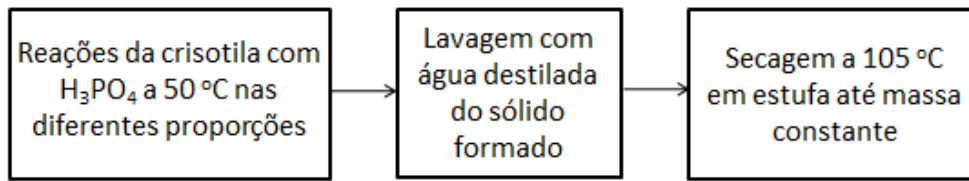


Figura 4 2. Etapas do preparo dos sólidos pelo Método 1.

No método 2 (Figura 4.3), utilizaram-se as mesmas proporções e quantidade de água deionizada do método 1, porém os materiais foram aquecidos a 90°C até que toda água do meio reacional evaporasse. Em seguida as amostras foram lavadas com água corrente deionizada e secas em estufa a 105 °C até massa constante. Pesaram-se os sólidos e comparou-se se houve perda ou ganho de massa em relação à massa inicial de crisotila. Por fim, os materiais foram calcinados a uma temperatura determinada pela análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e pesados novamente.

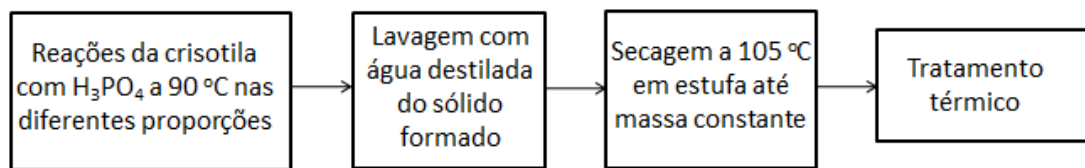


Figura 4.3. Etapas do preparo dos sólidos pelo Método 2.

No método 3 (Figura 4.4) também utilizaram-se as mesmas massas e quantidade de água deionizada dos métodos 1 e 2. Os sistemas foram aquecidos a 90 °C até que toda água evaporasse como no método 2. No entanto, as amostras não foram lavadas, apenas secas em estufa a 105 °C até massa constante, pesaram-se os materiais e comparou-se se houve perda ou ganho de massa em relação à massa inicial de crisotila. Por fim, os materiais foram calcinados à uma temperatura determinada pela análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), lavados, secos, e pesados novamente.

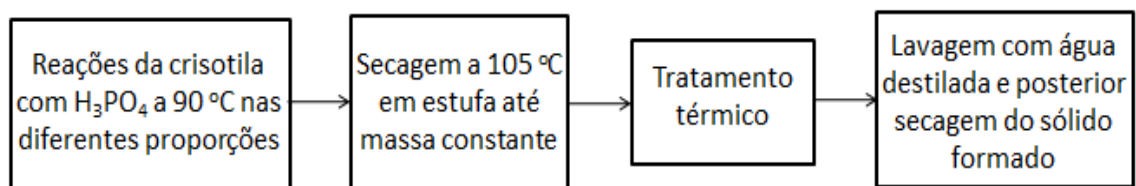


Figura 4 4. Etapas do preparo dos sólidos pelo Método 3.

Com a análise de massa antes e após a calcinação determinou-se qual dos três métodos foi o mais eficaz para a síntese do adsorvente. Os sólidos obtidos pelo melhor método foram caracterizados para avaliar qual a proporção que mais modificaria a crisotila, sem que ocorresse a lixiviação.

4.2.3. Calcinação

Após as reações, fez-se a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos adsorventes para determinar a temperatura de calcinação, a qual durou 6 horas (MOUSA, 2010). Os compostos que não haviam sido lavados antes da calcinação foram lavados e, após o tratamento térmico, foram caracterizados novamente, e assim, determinou-se qual a melhor proporção de ácido fosfórico (escolhida do melhor método) para produzir os adsorventes numa escala maior.

4.3. Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados pelas análises de termogravimetria (TGA), difração de raio X (DRX), análise textural por fisissorção de gás nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raio X dispersivo (MEV-EDX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ponto de carga zero (pH PCZ) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As análises de TGA e DRX foram feitas antes e após a calcinação para 2 dos métodos testados para avaliar a influência do tratamento térmico na estrutura dos adsorventes.

4.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

Esta análise foi realizada com intuito de estudar as propriedades térmicas de mudança de fase de um material como: temperatura de fusão e de cristalização, dependendo se houver picos endotérmicos ou exotérmicos. Esta técnica foi empregada para caracterizar o adsorvente contendo crisotila e H_3PO_4 com o objetivo de verificar a que temperatura o composto passaria de seu estado amorfo para cristalino e então pudesse ser calcinada.

Os materiais obtidos (cri/ H_3PO_4 1:3) foram analisados no equipamento calorímetro DSC-60™ (*Shimadzu*) na central analítica da UNIOESTE – Campus de Toledo. Utilizaram-se 5 mg do material sob condições de aquecimento de 30 a 500°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em fluxo de ar sintético.

4.3.2. Análise de Massa

A análise de massa permite avaliar a porcentagem que um determinado composto adquiriu ou perdeu de massa após uma reação química. Caso haja perda ou aumento pode indicar que ele sofreu modificações em sua estrutura. O cálculo da porcentagem é dado pela Equação (4.2). Neste estudo, a análise de massa é importante para avaliar se houve ganho ou perda de massa na crisotila após reagir com o H_3PO_4 e verificar se houve lixiviação.

$$m(\%) = \frac{|m_i - m_f|}{m_i} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Em que,

$m(\%)$ = percentual de perda/ganho de massa;

m_i = massa inicial de crisotila (g);

m_f = massa final de crisotila (g).

4.3.3. Análise Termogravimétrica - TGA

A análise termogravimétrica estuda a perda de massa de um determinado composto em relação a uma faixa de temperatura, o que permite conhecer as alterações que o aumento da temperatura provoca no material, verificar a que temperatura adquirem composição química fixa, em qual ocorre a decomposição, perda de umidade, oxidação e outras propriedades. O objetivo desta técnica para este trabalho é conhecer o comportamento da massa dos adsorventes formados pelas reações entre a crisotila e o ácido fosfórico em função da temperatura e comparar os termogramas com o da crisotila.

As amostras obtidas pelo melhor método escolhido na análise de massa foram analisadas antes e após a calcinação no equipamento *Simultaneous Thermal Analyser*, modelo STA 6000™ da marca Perkin Elmera central analítica da UNIOESTE – Campus de Toledo. As condições de temperatura variaram de 30 a 600 °C, submetida a uma taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹ e atmosfera de ar sintético.

4.3.4. Difração de Raio X - DRX

A análise de DRX proporciona a identificação de compostos cristalinos, orgânicos ou inorgânicos. Neste trabalho, empregou-se a difração de raio X com intuito de identificar os compostos cristalinos formados entre a reação com a crisotila e o H_3PO_4 .

As amostras obtidas pelo melhor método escolhido na análise de massa foram analisadas em pó, antes e após a calcinação na central analítica da UNIOESTE – Campus de Toledo. Realizaram-se no difratômetro BRUKER modelo D2 PHASER™ no qual utilizou-se um tubo de Cu, radiação $CuK\alpha$, $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$ sob tensão e corrente elétrica de 30 kV e 10 mA, respectivamente. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 2θ , entre 5 e 60°, com variação de $0,050^\circ \text{ s}^{-1}$.

4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio-X dispersivo (EDX)

A microscopia eletrônica de varredura estuda a morfologia da amostra e identificação de elementos químicos. Na análise dos compostos com crisotila e ácido fosfórico, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura VEGA™ da marca Tescan da central analítica da UFPR – Campus Palotina. Espalharam-se amostras de crisotila, $(\text{cri}/H_3PO_4 \text{ 1:1})_3$ e $(\text{cri}/H_3PO_4 \text{ 1:3})_3$ em uma fita de carbono dupla face e em seguida foram secas e metalizadas com uma fina camada de ouro. As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo SE. Espectros de raio-X dispersivo, do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS) foram obtidos usando uma sonda Penta FET Precision da OXFORD INSTRUMENTS.

4.3.6. Fisissorção de Nitrogênio

A análise de Fisissorção de Nitrogênio é utilizada para encontrar a área superficial específica, volume de poros e diâmetro de poros de materiais sólidos. Este método utiliza N_2 e determina os parâmetros pelo modelo de isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller). O melhor adsorvente (cri/H_3PO_4) determinado foi analisado no equipamento Nova 1000™ da marca Quanta Chromeda central analítica da UFPR – Campus Palotina, o qual foi seco em estufa a 110 °C, e em seguida seco por 3 horas no equipamento de análise, utilizando gás nitrogênio

ultrapuro a 196 °C. A isoterma completa obtida para o melhor adsorvente está no Apêndice A.

4.3.7. Determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do melhor adsorvente obtido foi realizada pelo método de titulação de massas (REGALBUTO *et al.*, 2004). Neste método, colocou-se 0,5 g do adsorvente juntamente com 50 mL de soluções aquosas de NaCl 0,01 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH. O pH das soluções ficaram na faixa de 2 a 10, os quais foram ajustados utilizando-se soluções de NaOH 0,01 mol L⁻¹ e HCl 0,01 mol L⁻¹, com auxílio de um pHmetro (Digimed MD-22) no Laboratório Interdisciplinar de Tecnologias Ambientais (LITA) da UNIOESTE–Campus de Toledo. Após 24 horas de contato das soluções com o adsorvente, mediram-se os pHs novamente e fez-se o gráfico de variação de pH (ΔpH) *versus* pH inicial, e o valor do pH_{PCZ} foi determinado para ΔpH (Equação 4.3) igual a zero.

$$\Delta pH = pH_{final} - pH_{inicial} \quad (4.3)$$

4.3.8. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho é utilizada para determinar os grupos funcionais presentes na crisotila e no melhor adsorvente sintetizado. Os espectros foram obtidos pela técnica de refletância difusa na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com passo de resolução de 0,5. As amostras foram pastilhadas com KBr até formar um filme fino. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Parkin-Elmer 1600 na central analítica da UNIOESTE – Campus de Toledo.

4.4. Ensaaios de adsorção em batelada

4.4.1. Método de determinação de nitrogênio amoniacal (N-NH₃)

Para realizar a determinação da concentração de nitrogênio amoniacal, utilizou-se o método FENATO (APHA, 2005).

1. Preparo das soluções

(a) **Tartarato de sódio e potássio:** colocaram-se 50 g de tartarato de sódio e potássio em um balão volumétrico de 100 mL, completou-se o menisco com água deionizada, agitou-se manualmente até a mistura ficar homogênea.

(b) Fenolftaleína: colocou-se 1 g de fenolftaleína em um balão volumétrico de 100 mL e completou-se com etanol, agitou-se até a mistura ficar homogênea.

(c) Hidróxido de sódio 6 mol L⁻¹: pesaram-se 240 g de NaOH e dissolveram-se em 500 mL de água deionizada. Transferiu-se esta solução para um balão volumétrico de 1000 mL e completou-se com água até o menisco.

(d) Fenato: colocaram-se 90 g de NaOH em 400 mL de água dentro de um béquer de 1000 mL. Em outro béquer, pesaram-se 100 g de fenol p.a. e dissolveu-se em 400 mL de água. Em seguida, juntaram-se as duas soluções em um balão de 1000 mL, completou-se com água até o menisco e agitou-se a mistura.

(e) Hipoclorito de sódio 20%: Mediram-se 20 mL de hipoclorito de sódio p.a. com o auxílio de uma pipeta volumétrica e colocou-se em um balão volumétrico de 100 mL, completou-se com água destilada e deionizada até o menisco.

(f) Nitroprussiato de sódio: Pesou-se 0,7 g de nitroprussiato de sódio e dissolveu-se em 70 mL de água destilada e deionizada em um béquer utilizando um bastão de vidro. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se com água destilada até o menisco.

2. Procedimento Analítico

Para determinar a concentração de nitrogênio amoniacal, colocaram-se 50 mL de amostra de amônio (NH₄Cl) em um erlenmeyer com capacidade de 125 mL. Em seguida adicionaram-se, com auxílio de conta-gotas e pipeta, 2 gotas de tartarato de sódio e potássio, 2 gotas de fenolftaleína, 1 mL da solução de hidróxido de sódio, 3 mL de fenato, 1 mL de hipoclorito de sódio e 0,5 mL de nitroprussiato de sódio. Em cada etapa de adição dos reagentes agitou-se vagarosamente o recipiente para uma homogeneização mais eficiente. Após colocar os reagentes, aguardaram-se 45 minutos para que a reação ocorresse. Posteriormente, leu-se a absorvância da amostra no comprimento de onda de 635 nm em espectrofotômetro UV-Vis (*Shimadzu*UV-1800). Este procedimento foi realizado para as concentrações de 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,7; 0,8 e 1 mg L⁻¹ de N-NH₃, afim de se obter uma curva padrão de Concentração de N-NH₃ (mg L⁻¹)

versus Absorbância (Apêndice B). Foram feitas triplicatas de todas as amostras. O limite de detecção para esta metodologia é de 0,02 mg L⁻¹.

4.4.2. Testes de adsorção de N-NH₃ para determinar o melhor adsorvente

Após determinar o melhor método para preparar os adsorventes, realizaram-se testes de adsorção com os adsorventes formados pelas 3 proporções (1:1, 1:2 e 1:3) do melhor método e também com a crisotila para verificar qual seria o melhor para esta aplicação. Assim, pesou-se 0,5 g de cada adsorvente e colocou-se em 4 erlenmeyers, adicionaram-se 50 mL de solução de NH₄Cl (pH=3) com concentração inicial de 50 mg L⁻¹. Os 4 recipientes foram colocados em incubadora com agitação orbital (MARCONI MA-420) e mantidos sob agitação de 170 rpm durante 4 horas a 30 °C, em seguida coletaram-se alíquotas de 2 mL, as quais foram centrifugadas por 5 min a 6000 rpm, em seguida coletou-se 1 mL de cada amostra e diluiu-se em 50 mL de água destilada. Repetiu-se o experimento, porém com ajuste de pH=10 utilizando solução de NaOH 1 mol L⁻¹ seguindo a metodologia de Sugiyama e colaboradores (2009), ambos foram feitos em duplicata. As amostras foram analisadas segundo a metodologia descrita no item 4.4.1. Calculou-se o percentual de remoção de amônia (Equação 4.2) em cada um dos testes e determinou-se qual o melhor adsorvente.

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (4.4)$$

Em que,

C_i = Concentração inicial de N-NH₃ (mg L⁻¹)

C_f = Concentração final de N-NH₃ (mg L⁻¹)

$R(\%)$ = Percentual de remoção de N-NH₃

4.4.3. Ensaios cinéticos

Após determinar o melhor adsorvente, estudou-se o comportamento do processo de adsorção de N-NH_3 em função do pH e da temperatura a uma concentração inicial de N-NH_3 de 50 mg L^{-1} . Durante os ensaios coletaram-se alíquotas, em frascos individuais, nos intervalos de tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 180, 210 e 240 min. Na coleta das alíquotas, retiraram-se 2 mL do sistema para realizar a análise das concentrações de N-NH_3 , em seguida centrifugou-se a 6000 rpm por 5 minutos, coletou-se 1 mL, diluiu-se em 50 mL de água destilada e analisaram-se as amostras conforme o item 4.4.1. Todos os ensaios foram realizados em triplicata em incubadora com agitação orbital com velocidade de agitação de 170 rpm e com controle de temperatura. Ao final determinou-se o tempo de equilíbrio.

Ensaios para verificar a influência do pH

Variou-se o pH nos valores de 8, 9, 10, 11 e 12. Os ensaios foram realizados a 30°C . O procedimento de análise das amostras foi realizado conforme o item 4.4.1.

Ensaios para verificar a influência da temperatura

A partir do melhor pH, verificou-se a influência da temperatura nos ensaios de adsorção, realizados em duplicata. Variou-se a temperatura em 25, 30 e 40°C . Ajustaram-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 3.3), pseudo-segunda ordem (Equação 3.4) e de difusão intrapartícula (Equação 3.5) aos dados experimentais e determinaram-se a constante de velocidade de adsorção (k_1 , k_2), o fator de frequência (A) e a energia de ativação (E_a), conforme a Equação de Arrhenius (3.1) utilizando o software Origin, pelo método dos mínimos quadrados.

4.4.4. Isotermas de Adsorção

Elaboraram-se as isotermas de adsorção variando a concentração inicial de nitrogênio amoniacal em 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125, 150, 175, 200 e 250 mg L^{-1} no tempo de equilíbrio e no melhor pH determinado para as temperaturas de 25, 30, 40 e 50°C , utilizando concentração de adsorvente de

10 g L⁻¹, todos os ensaios foram realizados em duplicata. A quantidade de N-NH₃ adsorvida pelo sólido formado foi determinada pela Equação 3.5.

A partir dos dados obtidos, fez-se o gráfico de q_e versus C_e . Ajustaram-se os modelos de isoterma de Langmuir(Equação 3.7), Freundlich (Equação 3.8), Langmuir Sigmoidal(Equação 3.9) e Hill Sigmoidal(Equação 3.10) aos dados experimentais e determinaram-se as constantes de adsorção de cada modelo (K_L , K_F , q_{max} , n , K_S , K_H e m).

4.4.5. Parâmetros Termodinâmicos

Também fez-se uma avaliação termodinâmica do processo a partir dos dados de equilíbrio q_e/C_e versus C_e obtidos pelas isotermas de adsorção. Assim, determinaram-se os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS , utilizando o método descrito na seção 3.3.3. (da Revisão Bibliográfica).

4.4.6. Aplicação do adsorvente no tratamento de um efluente de ETE

Além dos ensaios de adsorção de solução sintética de N-NH₃, também testou-se a utilização do melhor adsorvente em um efluente, advindo da estação de tratamento de esgoto (ETE) da SANEPAR do município de Umuarama, região noroeste do Paraná, despejado no córrego Pinhalzinho.

O efluente foi caracterizado quanto aos parâmetros pH, cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio amoniacal (N-NH₃), conforme a metodologia APHA (2005). O teste de adsorção em batelada foi realizado em duplicata com a melhor condição obtida para o efluente sintético, sendo o efluente da ETE novamente caracterizado. Os resultados antes e após a adsorção foram comparados e verificou-se se o adsorvente poderia ser aplicado para o tratamento de um efluente de ETE.

4.4.7. Reutilização do adsorvente

É importante estudar a reutilização de um adsorvente para reaproveitá-lo, evitando gastos energéticos. Ao final do processo de adsorção para a concentração inicial de N-NH₃ de 250 mg L⁻¹, a solução foi filtrada e o adsorvente recuperado. A solução de N-NH₃ foi submetida à análise de Mg²⁺ por absorção atômica (VARIAN-SPECTRAA 20 Gemini) no Laboratório de Análise de Solos e águas Primor-Lab, para verificar a possibilidade de perda da camada de brucita pelo adsorvente após os testes de adsorção.

Caracterizou-se o adsorvente pela análise de massa, TGA, DRX e FTIR a fim de detectar mudanças em sua estrutura após a adsorção. Também fez-se o DSC para determinar uma temperatura de calcinação do adsorvente para que pudesse ser recuperado. Posteriormente, realizou-se um teste de adsorção em batelada em solução sintética de amônio de 250 mg L^{-1} conforme a melhor condição obtida anteriormente (pH e temperatura), podendo-se avaliar a capacidade do adsorvente após sua primeira utilização.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação da temperatura para o tratamento térmico – DSC

A calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para determinar a temperatura para realizar o tratamento térmico dos materiais. A crisotila e os adsorventes $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_2$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$ (maior proporção utilizada) foram submetidos à esta análise (Figura 5.1).

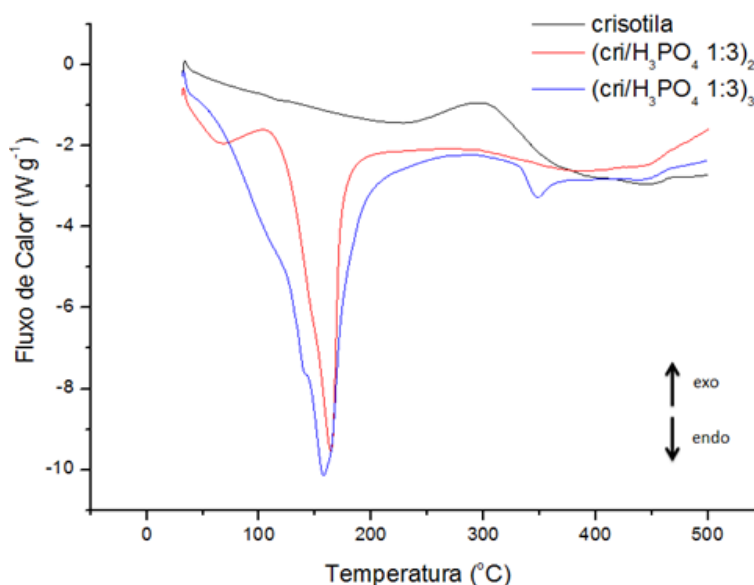


Figura 5.1. Análise de DSC para a crisotila e o adsorventes $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_2$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$ entre 30 e 500°C.

Fizeram-se as análises de DSC apenas para os materiais $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_2$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$, pois foi a maior proporção de ácido fosfórico testada, e ambos

os métodos levaram em conta a evaporação de água do meio reacional. Pela Figura 5.1 pode-se perceber que houve alterações na estrutura da crisotila após as reações com ácido fosfórico, pois há um pico endotérmico entre 100 e 200 °C para os sólidos $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_2$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$, não observado para a crisotila. A faixa de temperatura deste pico coincide com o ponto de ebulição do ácido fosfórico (158 °C), evidenciando a presença de compostos fosfatados na estrutura destes sólidos (HALTER *et al.*, 2018).

A curva de DSC da crisotila apresentou apenas um pico exotérmico em torno de 300 °C que, segundo Kusiorowski e colaboradores (2012) trata-se da decomposição de alguma matéria orgânica presente na estrutura do mineral. Ainda segundo estes autores, a crisotila perde duas moléculas de água e transforma-se endotermicamente em metacrisotila ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) entre 500 °C e 700 °C, seguindo a transformação em forsterita (Mg_2SiO_4) e enstatita (MgSiO_3) em torno 800 °C, sendo este um processo exotérmico. Percebe-se que o tratamento com o ácido fosfórico pode ter decomposto a matéria orgânica, uma vez que o pico endotérmico a 300 °C não é notado nas curvas de DSC dos materiais tratados com ácido. No entanto, é bastante visível nestas curvas um pico endotérmico relacionado à perda de água de hidratação entre 70 ° e 110 °C

Os estudos de Mousa (2010) afirmam que picos endotérmicos entre 80 °C e 190°C estão relacionados a perda de água tanto fisicamente quanto quimicamente ligadas à estrutura de fosfatos de magnésio hidratados. Os tipos mais comuns destes fosfatos são o $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O primeiro é menos estável termicamente e perde água a temperaturas abaixo de 100 °C. O segundo é mais estável, e perde água em temperaturas mais próximas a 200 °C. Ambos formam fosfato de magnésio anidro amorfo acima de 400 °C, que cristalizam-se acima de 650 °C. Assim, pode-se inferir que o tratamento efetuado para a obtenção dos sólidos $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_2$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ conduziu à formação de uma mistura de fosfatos e hidrogenofosfatos de magnésio (o que é reforçado ainda pela relação molar crisotila:ácido fosfórico utilizada), que apresenta estabilidade térmica intermediária entre o $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, estudados por Mousa.

Escolheu-se a temperatura de 150 °C para realizar o tratamento térmico dos materiais por 6 horas, pois o intuito não é perder massa, nem obter o fosfato

anidro, mas sim fixar na estrutura dos materiais os compostos formados nas reações que são solúveis (aquocomposto) e assim, torná-los menos solúveis (MOUSA, 2010).

5.2. Análise de massa - Método 1

Os percentuais de perda de massa dos sólidos obtidos pelo método 1, em comparação à massa inicial de crisotila, foram calculados e são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Percentuais de perda de massa para os compostos $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_1$, $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_1$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_1$ sintetizados pelo método 1.

Sólido	Percentual de perda de massa (%)
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_1$	25,4 ± 0,1
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_1$	33,5 ± 0,1
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_1$	45,9 ± 0,1

Pode-se perceber que nenhum dos compostos tratados pelo método 1 apresentou ganho de massa, sendo que quanto maior a proporção de ácido utilizada, maior a perda de massa. Isso indica que, por este método ocorre alixiviação de compostos da crisotila, provavelmente o óxido e o de magnésio, restando apenas a sua sílica (PETKOWICZ, 2009).

Rozalen & Huertas (2013) compararam a lixiviação da crisotila em ácido nítrico, sulfúrico e oxálico a temperatura ambiente e os resultados mostraram que todos os ácidos formaram um material silicoso com resíduos de compostos em solução contendo magnésio. O intuito deste trabalho não é realizar a lixiviação da crisotila, mas sim interagir o fosfato, presente no H_3PO_4 com os óxidos e hidróxidos de magnésio (presentes na crisotila), por isso descartou-se o método 1 como alternativa para a preparação dos adsorventes e também não realizou-se o tratamento térmico destes materiais.

5.3. Análise de Massa - Método 2

Os percentuais de ganho ou perda de massa dos adsorventes obtidos pelo método 2, foram calculados antes e após a calcinação e estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Percentuais de ganho ou perda de massa para os adsorventes $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_2$, $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_2$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_2$ sintetizados pelo método 2 antes e após a calcinação a 150 °C.

Sólido	Antes da calcinação	Após a calcinação
	Percentual de ganho de massa (%)	Percentual de perda de massa (%)
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_2$	19,6 ± 0,1	6,2 ± 0,1
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_2$	14,9 ± 0,1	5,5 ± 0,1
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_2$	3,0 ± 0,1	3,9 ± 0,1

Compreende-se que houve um ganho de massa em todas as proporções testadas para o método 2 antes da calcinação (Tabela 5.2), o que ocorreu devido ao material não ter sido filtrado como anteriormente, mas sim esperou-se toda a água evaporar para lavar e secar. Também pode-se observar que quanto maior a quantidade de ácido utilizada, menor o ganho de massa. Este fato ocorreu devido à parte do composto formado ter se dissolvido na lavagem, porém a perda de massa foi bem menor do que para os compostos do método 1, o que mostra que o método 2, em que toda a água do meio reacional evapora, foi mais eficiente para o intuito deste trabalho.

Após a calcinação percebe-se que houve perda de massa devido às mudanças na estrutura dos adsorventes, porém foi baixa se comparada à perda do método 1, em que estava ocorrendo a lixiviação. Assim, o método 2 mostrou-se melhor que o método 1 para a síntese dos adsorventes.

5.4. Análise de Massa - Método 3

Os percentuais de ganho e perda de massa dos sólidos obtidos pelo método 3 foram calculados antes e depois da calcinação e estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Percentuais de ganho ou perda de massa para os adsorventes $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$, $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ sintetizados pelo método 3 antes e após a calcinação a 150 °C.

Sólido	Antes da calcinação	Após a calcinação
	Percentual de ganho de massa (%)	Percentual de perda de massa (%)
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$	30,8± 0,1	4,9± 0,1
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$	43,3± 0,1	3,5± 0,1
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$	49,8 ± 0,1	1,3± 0,1

Percebe-se que houve um ganho de massa para todos os sólidos, o que ocorreu devido ao material não ter sido filtrado ou lavado como nos métodos anteriores, mas sim esperou-se toda a água evaporar e colocou-se direto para a secagem. Também pode-se observar que quanto maior a proporção de ácido utilizada, maior o percentual de ganho de massa, comportamento inverso ao observado nos métodos 1 e 2. Ressalta-se que houve pequena perda de massa na lavagem realizada após a calcinação se comparado aos outros métodos em que a lavagem foi feita antes do tratamento térmico. Este fato indica que os compostos formados nas reações que antes foram dissolvidos com a lavagem, modificaram-se, tornando-se insolúveis e permaneceram na estrutura da crisotila após a calcinação a 150 °C.

Com isso, definiu-se o método 3 como o melhor para a síntese do adsorvente, visto que o intuito não é provocar a lixiviação da crisotila, mas sim incorporar os compostos fosfatados na estrutura do mineral. Para verificar qual a melhor proporção dentre as testadas, fez-se a caracterização e determinou-se qual o melhor adsorvente de N-NH₃.

5.5. Caracterização dos sólidos- Método 3

Os adsorventes obtidos pelo método 3 foram caracterizados pelas técnicas de difração de raio X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raio X dispersivo (MEV-EDX) e avaliou-se qual o melhor para a adsorção de N-NH₃.

5.5.1. DRX - antes e depois da calcinação

A análise de DRX foi realizada para os adsorventes sintetizados pelo método 3 antes e depois da calcinação. Os difratogramas estão presentes nas Figuras 5.2 (antes da calcinação) e 5.3 (depois da calcinação).

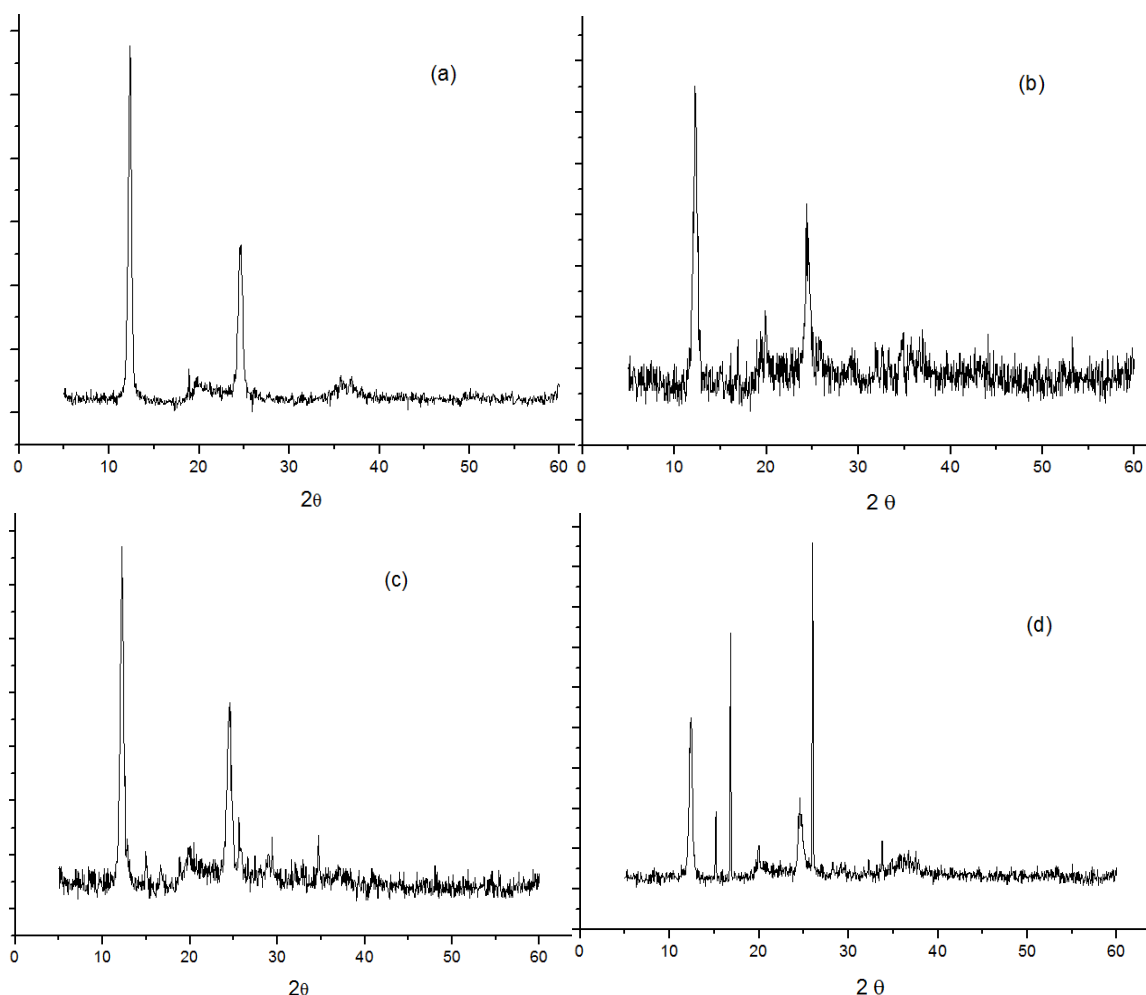


Figura 5.2. Difratogramas das amostras (a) crisotila (b) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \ 1:1)_3$ (c) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \ 1:2)_3$ e (d) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \ 1:3)_3$ antes da calcinação.

Na Figura 5.2, antes da calcinação, observa-se que nos adsorventes sintetizados pelo método 3 surgiram novos picos para as amostras de $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4)_3$ se comparados à crisotila. Na crisotila (a) tem-se a presença de picos em 12, 20, 25 e 37° referente à presença da brucita e da trimidina em sua estrutura, resultado semelhante aos obtidos por Nakagaki *et al.* (2006) e Anbalagan *et al.* (2010). Nos demais difratogramas, além dos picos da crisotila, observa-se, em

caráter crescente de intensidade, o surgimento de picos em torno de 15°, 17°, 26° e 34°. Este conjunto de picos está presente, juntamente com picos de menor intensidade, no difratograma do $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ (MOUSA, 2010). Entretanto, uma consulta à base de dados utilizando o software Match (método JCPDS), os difratogramas da Figura 5.2 indicam também que a fórmula química dos adsorventes formados pelo método 3 pode ser $Mg_{48}O_{147}Si_{34}$ relativo ao mineral Antigorita-T. A análise de DRX para o composto $(cri/H_3PO_4 \ 1:3)_3$ evidencia que as condições em que foi sintetizado foi a que mais modificou a crisotila.

A antigorita é um amianto do grupo das serpentinas, assim como a crisotila. Sua fórmula química é $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_6$, possui hábito lamelar com cor esverdeada e amarronzada e é mais fibrosa que a crisotila (BAI *et al.*, 2016). Porém, pode-se perceber que sua fórmula química não apresenta fosfatos, o que poderia ser aceito caso este não estar cristalizado na temperatura utilizada para o tratamento térmico. A cristalização de fosfatos poderá ocorrer, caso o sólido resultante seja calcinado acima da sua temperatura de cristalização, que segundo Mousa (2010) é de 850 °C. Em sua pesquisa, Mousa (2010) estudou e caracterizou materiais de fosfato de magnésio e obteve o difratograma do $Mg_3(PO_4)_2$ após os materiais serem calcinados a 850 °C. Assim, tem-se a possibilidade de formação do $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ antes da calcinação, o que ocasionou a amorfização da crisotila com a formação da antigorita $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_6$. Entretanto, a antigorita é um mineral básico e é pouco provável que essa modificação estrutural da crisotila tenha ocorrido em meio ácido.

Na Figura 5.3 pode-se observar que depois da calcinação os difratogramas apresentaram menores ruídos, permitindo uma melhor identificação dos picos. O difratograma da crisotila pura depois de calcinada a 150 °C por 6 horas (Figura 5.3a), permaneceu idêntico ao não calcinado, Figura 5.2a. No composto $(cri/H_3PO_4 \ 1:1)_3$ (Figura 5.3b) permanecem os picos em 2θ iguais a 12, 20, 25 e 37°, que correspondem à crisotila. Para o composto $(cri/H_3PO_4 \ 1:2)_3$, Figura 5.3c, aparecem picos em 2θ iguais a 15, 17 e 26°, que correspondem às mesmas modificações verificadas antes da calcinação. O difratograma do composto $(cri/H_3PO_4 \ 1:3)_3$, Figura 5.3d, apresenta um conjunto de picos totalmente diferente dos demais. Não se notam mais os picos característicos da crisotila, nem os picos de fases hidratadas do fosfato de magnésio, mas sim um

conjunto de picos que coincide com o observado para pirofosfato de magnésio $Mg_2P_2O_7$ (MOUSA, 2010; ARAMENDÍA *et al*, 1998). No entanto, nos trabalhos de Aramendía e colaboradores, a formação desta fase cristalina só é observada com aquecimento acima de 350 °C. No entanto, neste trabalho tem-se a formação com aquecimento a 150 °C, por 6 horas. A sílica remanescente da crisotila é, provavelmente amorfa, pois não são observados picos relacionados a nenhuma fase cristalina de SiO_2 .

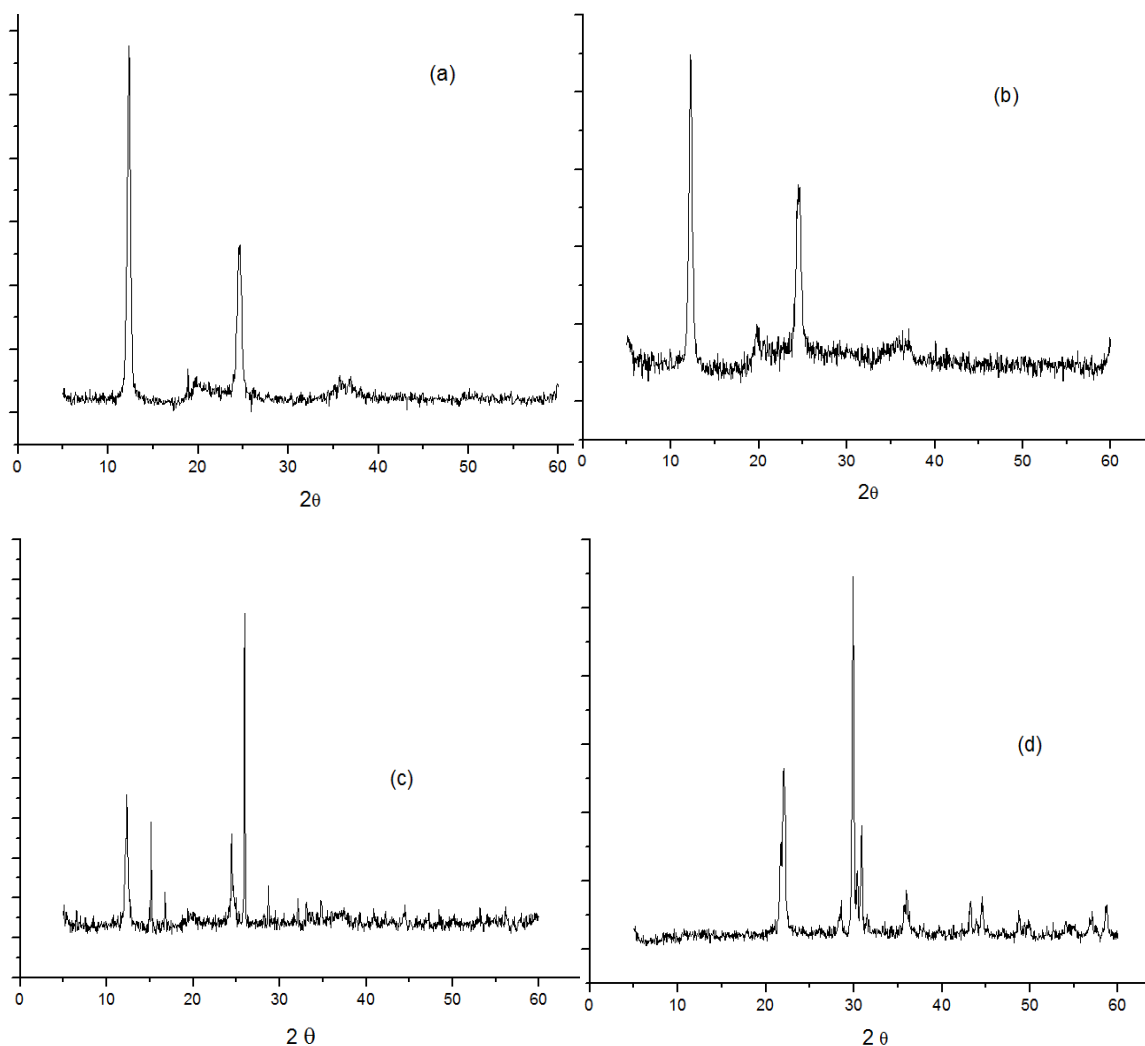


Figura 5.3. Difratogramas das amostras depois da calcinação a 150 °C por 6 horas: (a) crisotila; (b) $(cri/H_3PO_4\ 1:1)_3$; (c) $(cri/H_3PO_4\ 1:2)_3$ e (d) $(cri/H_3PO_4\ 1:3)_3$.

Wypych e colaboradores (2005) sintetizaram sílica a partir da crisotila. Nas análises de DRX obtiveram picos em 13 e 25° para a crisotila. Depois do tratamento ácido não aparece nenhum pico, evidenciando que a estrutura da sílica ficou amorfa após a lixiviação do magnésio da estrutura da crisotila.

De acordo com a análise de DRX, pode-se perceber que a condição que mais modificou a crisotila ocorreu na proporção molar 1:3 de crisotila e ácido fosfórico, respectivamente. Com o tratamento térmico, observa-se o surgimento de uma nova fase cristalina, provavelmente misturada à sílica amorfa. Assim, também fez-se a análise termogravimétrica dos sólidos sintetizados pelo método 3 para avaliar o comportamento da perda de massa dos materiais em função da temperatura antes e após o tratamento térmico.

5.5.2. TGA - antes e depois da calcinação

Avaliaram-se os termogramas (Figuras 5.4 e 5.5) dos sólidos $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$, $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ e para a crisotila, antes e após o tratamento térmico. Para um melhor entendimento dos termogramas até a temperatura de calcinação 150 °C, fez-se a Tabela 5.4 com as perdas de massa entre 30 e 100 °C, 100 e 150 °C, 150 e 600 °C.

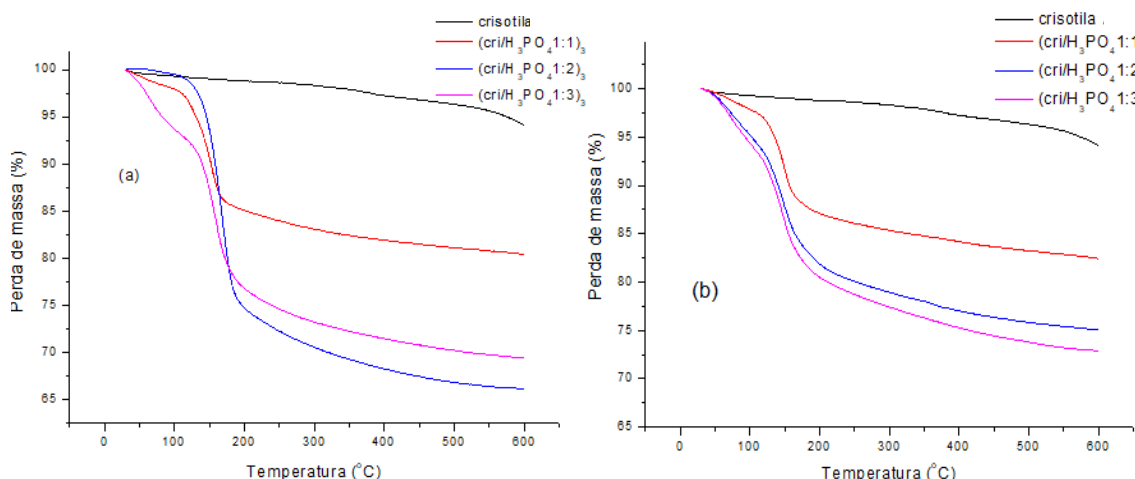


Figura 5.4. Termograma da crisotila e dos sólidos $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$, $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ antes da calcinação (a) e depois da calcinação (b).

Tabela 5.4. Perda de massa para os sólidos $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$, $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$ antes e após a calcinação nas faixas de temperatura de 30 a 100 °C, 100 a 150 °C e 150 a 600 °C conforme os termogramas das Figuras 5.4 e 5.5.

Sólidos	Perda de massa (%)		
	30 a 100 °C	100 a 150 °C	150 a 600 °C
crisotila	0,7	0,5	4,6
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$ a. c.	2,8	7,5	10,2
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$ a. c.	0,6	5,5	27,9
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ a. c.	7,5	6,7	17,5
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$ d. c.	2,2	6,2	9,2
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$ d. c.	5,0	7,3	12,7
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ d. c.	5,4	8,6	13,1

* **Legenda:** a. c.- antes da calcinação, d. c. - depois da calcinação

Conforme os termogramas (Figuras 5.4 e 5.5) e a Tabela 5.4 pode-se perceber que praticamente não houve perda de massa para a crisotila devido à sua alta resistência térmica (FILHO *et al.*, 2010), diferente dos materiais que reagiram com ácido fosfórico. Entre as temperaturas de 30 e 100 °C, a perda de massa dos sólidos se deve à moléculas de água fracamente ligadas presentes em suas superfícies. Verifica-se uma maior perda de massa entre 100 e 200 °C, que provavelmente deve-se à perda de moléculas de água mais fortemente ligadas e que coincide com o ponto de ebulição do H_3PO_4 , que é de 158 °C. Isso pode indicar que a camada de brucita interagiu com o ácido fosfórico podendo ter formado fosfatos de magnésio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), dibásico (MgHPO_4) e monobásico ($\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)$) (GILANI *et al.*, 2018). Entre 100 e 150°C percebe-se que as perdas de massa para os sólidos obtidos sem e com calcinação foram similares, havendo uma perda menor no material calcinado em relação ao não calcinado. Isso indica que a lavagem após a calcinação não dissolveu os compostos formados entre a crisotila e o ácido fosfórico e não ocasionou a lixiviação do mineral, diferente do que foi observado quando da preparação dos sólidos pelo método 1. Sendo assim, pode-se perceber que, após a calcinação, os compostos que haviam sido dissolvidos na lavagem (métodos 1 e 2), conforme as análises de massa, modificaram-se durante o tratamento térmico, tornando-se insolúveis e fixaram-se

na estrutura da crisotila. O sólido que apresentou maior perda de massa para a faixa de temperatura entre 100 a 150 °C foi o $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$ após a calcinação, o que evidencia que foi a condição que mais modificou a crisotila e possui maior quantidade de fosfatos em sua estrutura.

Em estudo feito por Giraldo e colaboradores (2008) foram preparados monólitos de carvão ativado com casca de coco por meio da ativação química com ácido fosfórico. Na análise termogravimétrica do material obtiveram uma maior perda de massa entre 100 e 300 °C, resultado semelhante ao obtido neste estudo para os compostos $\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4$, sintetizados pelo método 3.

Assim como para as análises de massa e DRX, percebe-se que a melhor maneira para desenvolver as reações é na proporção molar 1:3 de crisotila e ácido fosfórico, respectivamente, após a calcinação. Também fez-se a análise de MEV-EDX para avaliar a morfologia e verificar a composição elementar dos sólidos sintetizados.

5.5.3. MEV-EDX

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV permite avaliar a integridade, compactação e tamanho de um material. As micrografias da crisotila e dos sólidos $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:1})_3$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$ foram realizadas antes da calcinação e são apresentadas na Figura 5.6.

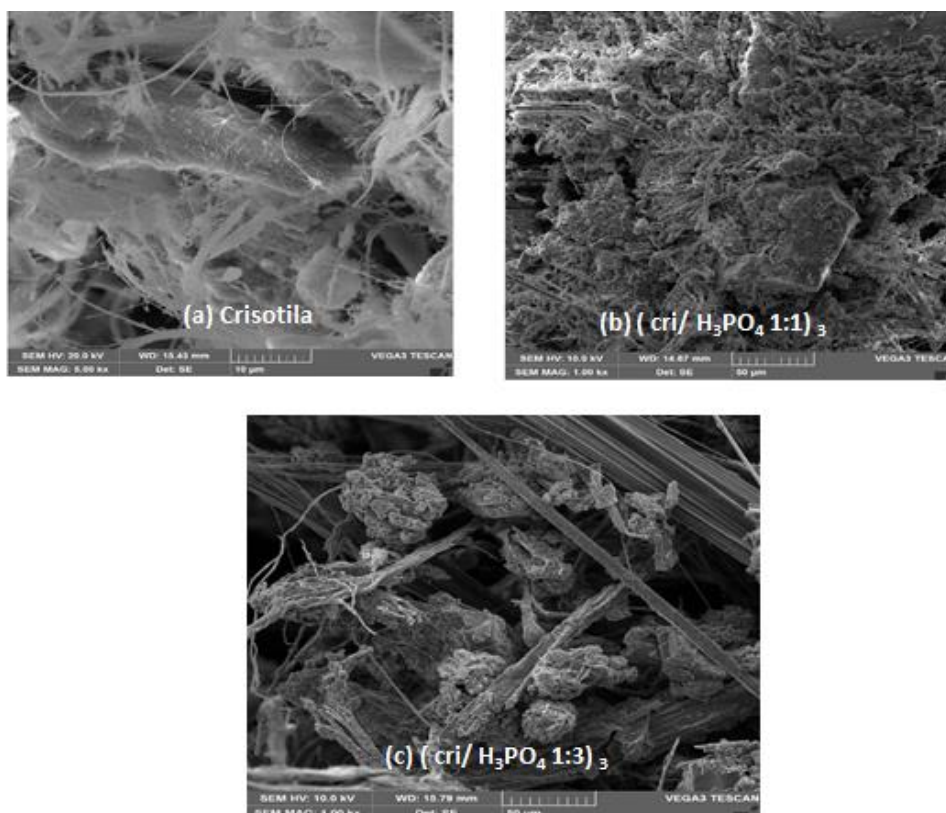


Figura 5.5. Micrografia das fibras de (a) crisotila, com aproximação de 5000 vezes e dos adsorventes (b) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$ e (c) $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ com aproximação de 1000 vezes.

A micrografia da crisotila foi realizada com ampliação de 5000 vezes e dos adsorventes $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ com ampliação de 1000 vezes. Pode-se perceber que a estrutura da crisotila (Figura 5.6 (a)) é fibrosa, aspecto semelhante ao obtido na micrografia de Rinaudo & Gastaldi (2003). Após a reação com ácido fosfórico, o aspecto deste mineral se modificou. Para o composto $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$, a estrutura está menos fibrosa e com aspecto quebradiço. Notam-se fibras misturadas a um material particulado. O sólido $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ ficou com um aspecto mais compacto, diferente do anterior.

Wypich *et al.* (2005) explica em seus estudos que a lixiviação da crisotila faz com que a mesma perca os íons Mg^{2+} , obtendo um sólido de composição semelhante a sílica e com a mesma estrutura fibrilosa inicial da crisotila. Isso pode explicar a presença de fibras, provavelmente de sílica amorfa, misturadas à um sólido particulado de aparência irregular, provavelmente composto por fragmentos menores de fibras de sílica amorfa misturadas à diferentes tipos de fosfato de magnésio.

Espectroscopia Dispersiva de raio-X (EDX)

Concomitante à análise morfológica por MEV também fez-se a análise por espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) - uma técnica semi-quantitativa e qualitativa - para determinar os elementos que estão presentes nas amostras e a composição percentual média de cada um (Tabela 5.5).

Tabela 5.5. Percentual médio em massa de elementos encontrados nas análises de EDX para a crisotila, $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:1})_3$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$.

Material	Elementos (% em massa)								Total
	C	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Fe	
Crisotila	n.d.	52,50	23,34	n.d.	19,00	n.d.	n.d.	4,64	100
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:1})_3$	7,04	52,95	13,41	0,18	4,15	20,04	0,17	1,16	100
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$	4,87	61,13	10,48	0,20	9,24	13,19	n.d.	0,89	100

Legenda: não detectado (n.d.)

Pode-se perceber que na crisotila não há fósforo (P), diferentemente dos materiais $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:1})_3$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$, o que mostra que houve formação de compostos contendo derivados do ácido fosfórico, após as reações. Algumas outras observações podem ser destacadas pela análise por EDX:

1 – O maior constituinte tanto da crisotila pura, quanto dos sólidos sintetizados é o oxigênio, e seu percentual varia entre 52 e 61%, aproximadamente;

2 – Os elementos tidos como contaminantes do mineral crisotila (alumínio, cálcio e ferro) permanecem depois do tratamento com ácido, sendo que o alumínio e o cálcio ficam mais expostos, uma vez que não foram detectados na crisotila pura, provavelmente por estarem ocupando posições internas na estrutura. O ferro, por sua vez, tem seu percentual diminuído nos sólidos obtidos em relação à crisotila pura, ou por efeito de uma eventual diluição ou dissolução;

3 – O carbono foi detectado nos sólidos obtidos após o tratamento com ácido e não na crisotila pura. A não detecção na crisotila pura, deve-se provavelmente à pouca concentração deste elemento no mineral aliada a fatores estruturais. Sabe-se que o carbono pode estar presente na forma de carbonatos ou de pequenas quantidades de matéria orgânica, eventualmente presentes no mineral crisotila. Entretanto, tanto o carbonato quanto a matéria orgânica não

resistem ao tratamento ácido. Sendo assim, a considerável quantidade de carbono presente nos sólidos obtidos depois do tratamento com ácido fosfórico deve-se provavelmente ao carbono presente na fita adesiva utilizada para fixação da amostra no suporte para a análise, uma vez que a formação de carbonatos é praticamente improvável.

O composto $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$ apresentou maior percentual de fósforo que o $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$, o que contradiz as análises de massa e termogravimetria, porém, a análise de MEV-EDX é qualitativa e semi-quantitativa e depende muito da região analisada, da topografia da superfície e de seu posicionamento em relação ao detector, não sendo uma técnica precisa para a determinação do percentual dos elementos presentes em um material.

Anbalagan e colaboradores (2010) realizaram a caracterização espectroscópica da crisotila. Na análise de MEV-EDX, o aspecto da crisotila se apresentou fibroso e os percentuais de Mg e Si foram predominantes, como observado para este estudo, desconsiderando o oxigênio.

Após caracterizar os sólidos obtidos pelo método 3 pela análise de massa, DRX, TGA e MEV-EDX, fizeram-se os testes de adsorção de N-NH₃ para determinar qual o melhor adsorvente.

5.5.4. Determinação do melhor adsorvente - Método 3

Fizeram-se os testes de adsorção de N-NH₃ para verificar qual seria o melhor adsorvente dentre os sintetizados pelo método 3. Os percentuais de remoção de nitrogênio amoniacal são apresentados na Tabela 5.6 para os testes sem ajuste de pH (pH = 3) e para os com pH = 10.

Tabela 5.6. Percentual de remoção de N-NH₃ para a crisotila e os adsorventes $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$, $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$ e $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ após a calcinação sem ajuste de pH e em pH = 10.

-	Percentual de remoção de N-NH ₃ (%)	
	Sem ajuste de pH (3)	pH = 10
Adsorvente (Cri/H ₃ PO ₄)		
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:1)_3$	1,6 ± 0,2	11,6 ± 0,8
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:2)_3$	19,4 ± 1,3	58,8 ± 1,4
$(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$	10,5 ± 0,9	84,6 ± 1,8
Crisotila	18,3 ± 1,1	20,9 ± 1,2

Sem ajuste de pH ocorreu baixa remoção de N-NH₃ se comparada ao pH 10 para todos os sólidos (inclusive a crisotila). Em pH ácido há uma competição entre os íons H⁺ e NH₄⁺ pelos sítios ativos presentes no adsorvente. Em pH=10, não ocorre esta competição, sendo obtidos resultados melhores, principalmente para os adsorventes (cri/H₃PO₄ 1:2)₃ e (cri/H₃PO₄ 1:3)₃, pois possuem mais compostos derivados do H₃PO₄ em suas estruturas. Estes compostos, em pH alcalino, interagem com o N-NH₃ presente em solução (SOLTANI *et al.*, 2015).

Sendo assim, o melhor adsorvente escolhido pelas análises anteriores e pelos testes preliminares de adsorção foi o(cri/H₃PO₄ 1:3)₃. Assim fizeram-se a análise textural por fisissorção de N₂, FTIR, pH-PCZ e os testes de adsorção posteriores apenas para o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃.

5.5.5. Análise Textural por Fisissorção de N₂

A fisissorção de N₂ permite determinar a área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros do adsorvente, sendo características importantes para avaliar sua capacidade de adsorção. Fez-se esta análise para o composto (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ antes da calcinação, pois foi o sólido que apresentou maior percentual de remoção de N-NH₃ dentre os testados. A área superficial específica, o volume de poros e o diâmetro médio de poros para este adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ estão na Tabela 5.7.

Tabela 5.7.Área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros determinados pela análise de fisissorção de N₂.

Adsorvente	Área Superficial Específica (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
(cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₃	3,2	7,1 x 10 ⁻³	4,4 x 10 ⁻¹

O adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ apresentou baixa área superficial específica e diâmetro médio de poros inferior a 20 Å, sendo classificado como microporoso (GREGG *et al.*, 1982). Segundo Feltrin *et al.* (2013) a calcinação é fundamental para obter uma elevada área superficial e um composto com boa capacidade de adsorção. Embora não tenha sido feita a análise de fisissorção de N₂ para o

adsorvente calcinado, o tratamento térmico pode ter provocado aumento na área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros no adsorvente.

5.5.6. FTIR

A análise de FTIR foi utilizada para comparar as estruturas da crisotila com o adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$, verificando as alterações que o tratamento com o ácido fosfórico provocou no mineral fibroso. Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 5.7 e o resumo da interpretação das bandas está na Tabela 5.8.

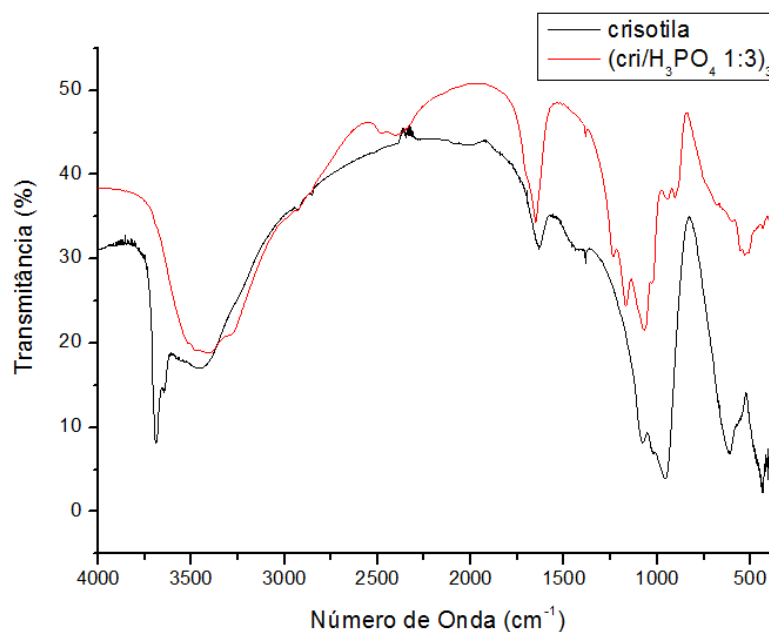


Figura 5.6. Espectro de infravermelho obtido para a crisotila e o adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Tabela 5.8. Resumo da interpretação das bandas para a crisotila e o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃.

Interpretação das Bandas		
Bandas (cm ⁻¹)	crisotila	(cri/H ₃ PO ₄ 1:3)
3700 - 3200	grupos OH ⁻ presentes na brucita	ausência dos grupos OH ⁻ da brucita após as reações com H ₃ PO ₄
2000 - 1250	moléculas de água adsorvidas na superfície	banda intensificada devido às moléculas de água
1250 - 750	estiramento simétrico da vibração das ligações SiO-Si e Si-O	Banda menos intensa → destruição da brucita
750 - 400	vibração interna da ligação Mg-O	ligações P-O e O-P-O

Para o espectro no infravermelho da crisotila, verificam-se bandas em 3688 e 3644 cm⁻¹ que são atribuídas aos grupos OH⁻ presentes na brucita da crisotila. As bandas em 3459 e 1640 cm⁻¹ podem ser associadas a moléculas de água adsorvidas nas fibras de crisotila. As bandas em 1077 e 955 cm⁻¹ ocorrem devido ao estiramento simétrico da vibração das ligações Si-O-Si e Si-O, referente a camada de trimidina do mineral crisotila. A banda presente em 613 cm⁻¹ é atribuída a vibração interna da ligação Mg-O. Estes resultados também foram obtidos por Wypych *et al.* (2005) e Valouma *et al.* (2016).

No espectro infravermelho do adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ verificam-se que as bandas relacionadas à camada de brucita estão ausentes, sendo notada apenas a presença de uma banda intensa e larga entre 3600 e 3200 cm⁻¹. Além disso, a banda relacionada à molécula de água em 1640 cm⁻¹ é intensificada, enquanto que as bandas relacionadas aos modos vibracionais de estiramentos Si-O-Si e Si-O, têm suas intensidades diminuídas, em relação ao espectro da crisotila. Esse conjunto de informações indica que a camada de brucita foi destruída e que moléculas de água em grande quantidade estão presentes na estrutura do sólido formado. Também observa-se o surgimento de bandas entre 900 e 1200 cm⁻¹, que estão relacionadas ao estiramento assimétrico de ligações P-O de diferentes tipos de fosfatos, bem como o surgimento de uma banda

próxima a 530 cm^{-1} , que está relacionada à deformação angular simétrica no plano (tesoura) de ligações O-P-O de fosfatos (JASTRZEBSKI *et al.*, 2011).

Percebe-se que os espectros da crisotila e do adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ apresentaram semelhanças com relação ao comportamento e posições das bandas. Porém algumas bandas mudaram de posições e estão menos intensas, o que indica que as reações com ácido fosfórico promoveu modificações na estrutura da crisotila relacionada a interação da brucita com o fosfato do ácido fosfórico.

5.5.7. Ponto de carga zero (pH_{pcz})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi realizada para verificar em qual pH o sólido $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ apresenta carga nula. O gráfico para a determinação do ponto de carga zero é apresentado na Figura 5.8.

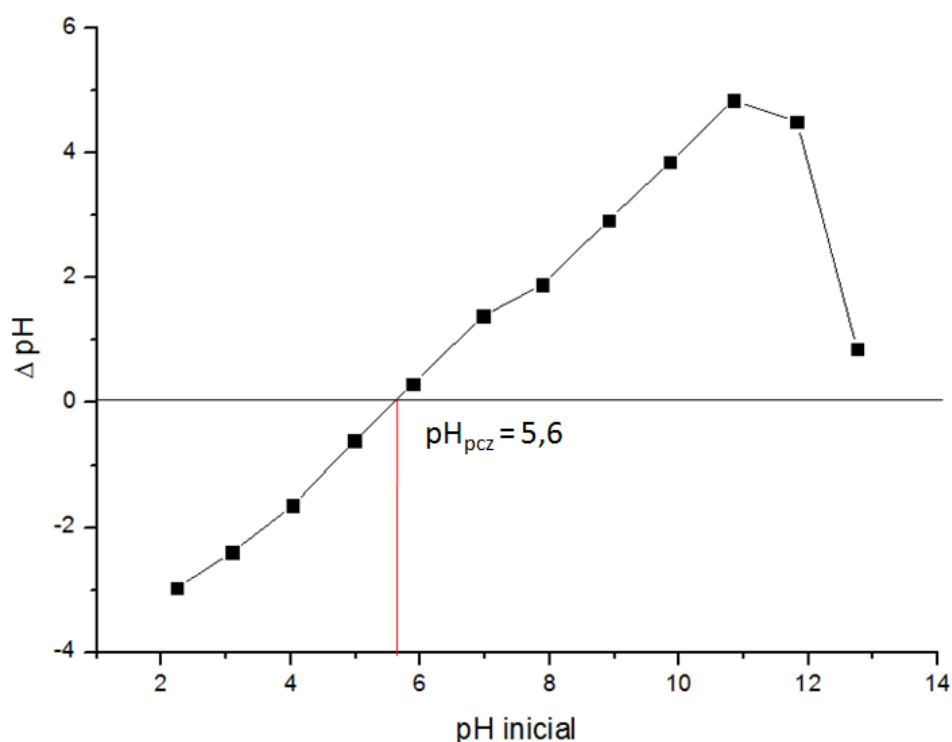


Figura 5.7. Gráfico ΔpH versus pH inicial para determinação do pH_{pcz} para o adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$.

O valor do pH_{pcz} determinado para o adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ foi de 5,6. Para sistemas que possuírem valor de pH menor que o pH_{pcz} , o sólido apresentará carga superficial positiva, tornando o sistema favorável à adsorção de

compostos aniônicos. Contudo, se os sistemas tiverem pH maior que o pH_{pcz} , a carga superficial do sólido será negativa, facilitando a adsorção de compostos catiônicos, pois adsorbatos com carga negativa serão mais atraídos por superfícies positivas e vice-versa (ADEBAYO *et al.*, 2014).

5.6. Ensaio cinéticos

Fizeram-se os ensaios cinéticos com o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ para descrever a velocidade na qual o adsorbato é retido na superfície do adsorvente e determinar a energia de ativação do processo. Para isso, avaliou-se a cinética de adsorção em função do pH (8,9, 10, 11 e 12) e da temperatura (25, 30, 40 °C).

5.6.1. Influência do pH

É importante estudar a influência do pH em um processo de adsorção de N-NH₃, pois sua forma, em meio aquoso, varia conforme este parâmetro. Nos ensaios para determinar o melhor adsorvente verificou-se que o percentual de adsorção foi baixo em pH ácido (3) se comparado aos testes realizados em pH 10 (Tabela 5.6). Assim, optou-se por estudar a influência do pH em valores alcalinos (8, 9, 10, 11 e 12), com cinéticas de duração de 4 horas, concentração inicial de N-NH₃ de 50 mg L⁻¹, concentração de adsorvente de 10 g L⁻¹, velocidade de agitação de 170 rpm a 30 °C. A quantidade removida em cada tempo foi calculada pela Equação (3.2).

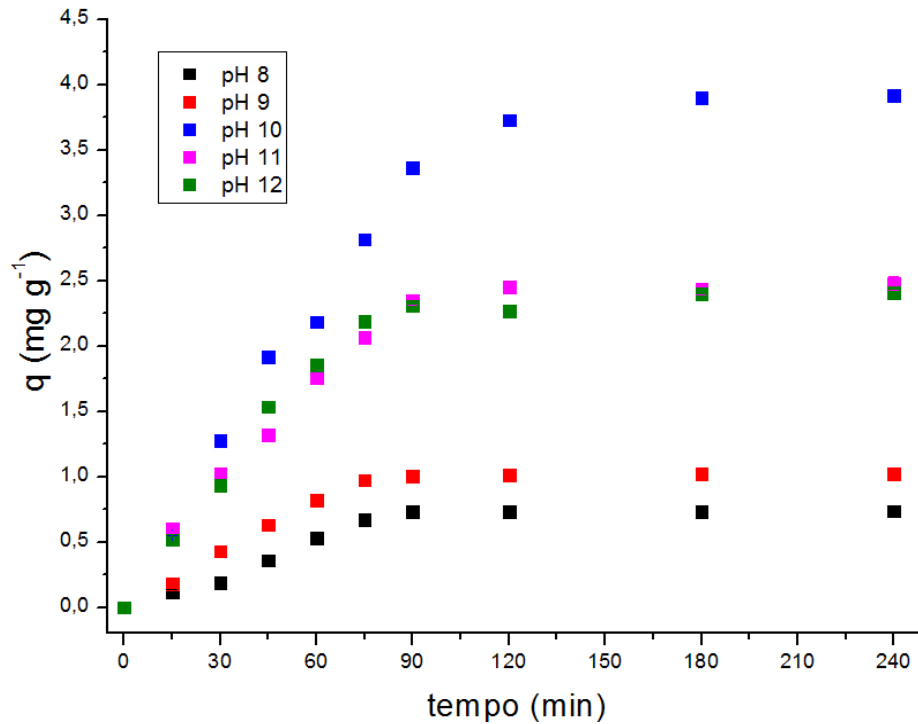


Figura 5.8. Gráfico q versus tempo para os ensaios cinéticos da influência do pH nos valores de 8, 9, 10, 11 e 12, com concentração de N-NH₃ de 50 mg L⁻¹, concentração de adsorvente de 10 g L⁻¹, velocidade de agitação de 170 rpm a 30 °C.

Na Figura 5.8 pode-se perceber que os sistemas entraram em equilíbrio entre 120 e 150 min. Também verifica-se que em pH 8 a capacidade de adsorção foi de 0,71 mg g⁻¹ (remoção de 15%), em pH 9 foi 1,02 mg g⁻¹ (25%), em pH 10 chegou a 3,89 (85%), em pH 11 ficou em 2,47 mg g⁻¹ (58%) e sob pH 12 atingiu 2,41 mg g⁻¹ (50%). O melhor pH dentre os testados para a adsorção de nitrogênio amoniacal ocorreu em pH 10, abaixo e acima deste valor a capacidade de adsorção diminui. Tal fato ocorre porque na adsorção de N-NH₃ em pH abaixo de 10 há uma competição dos íons H⁺ com os cátions NH₄⁺ na ocupação de um sítio ativo ou grupo funcional do adsorvente. Em pH 10 a concentração das duas espécies NH₃ e NH₄⁺ presentes em solução são praticamente iguais e quase não há H⁺ no sistema, o que favorece, para este estudo, a interação entre o adsorvente e o adsorbato (SOLTANI *et al.*, 2015). Acima do pH=10, a forma molecular NH₃ é predominante, reduzindo a quantidade de íons para serem adsorvidos, principalmente para o adsorvente utilizado que possui grupos fosfato (P₂O₇⁴⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, entre outros) em sua estrutura e interage com os cátions NH₄⁺ em solução (UGURLU *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011).

Zare e colaboradores (2015) estudaram o equilíbrio e a cinética de adsorção do íon amônio em nanopartículas de Fe_3O_4 . Os mesmos avaliaram a influência de alguns parâmetros: tempo, pH, temperatura e concentração inicial de NH_4^+ . No estudo do pH, analisaram de 1 a 10, variando-se de 1 em 1 e obtiveram o maior percentual de 50% de remoção de amônio em $\text{pH}=10$, resultado similar ao obtido neste estudo (85% de remoção), porém com resultado menor.

Acima do $\text{pH}_{\text{pcz}} = 5,6$ (Figura 5.8), o adsorvente torna-se favorável a adsorção de cátions, pois sua superfície é negativa, sendo necessário o equilíbrio para realizar a adsorção de N-NH_3 com o adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 1:3})_3$, haver quantidade considerável de cátions (NH_4^+) presentes em solução, e a minimização da concentração de H^+ para que não haja competição entre os mesmos pelos sítios do adsorvente. Sendo assim, definiu-se o $\text{pH}=10$ como o melhor para avaliar a influência da temperatura.

5.6.2. Influência da temperatura

Assim como o pH, é importante estudar a influência da temperatura na cinética de adsorção, pois permite evitar gastos energéticos e determinar a energia de ativação do processo. Para isso, fizeram-se as cinéticas para as temperaturas de 25, 30 e 40 °C. Os resultados obtidos em $\text{pH} \text{ 10}$ para as diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 5.10.

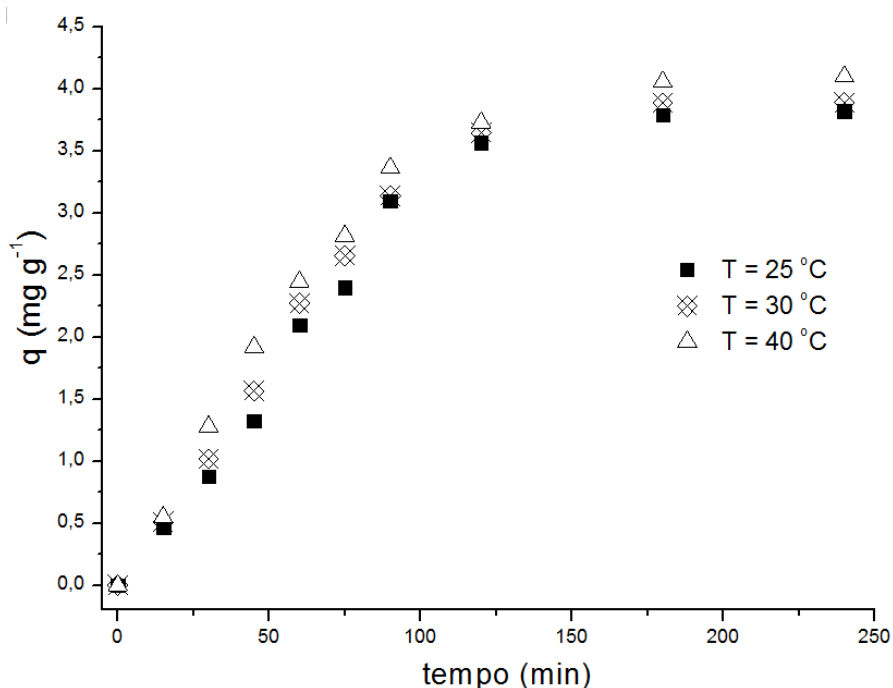


Figura 5.9. Dados cinéticos de q versus tempo em função da temperatura em 25, 30, 40 °C (duração de 4 horas, concentração de N-NH₃ de 50 mg L⁻¹, concentração de adsorvente de 10 g L⁻¹, velocidade de agitação de 170 rpm em pH 10).

As capacidades adsorventes obtidas experimentalmente para as temperaturas de 25, 30, 40 °C foram 3,82; 3,89 e 4,12 mg g⁻¹, respectivamente, após 240 min de experimento. Pode-se perceber que quanto maior a temperatura de adsorção, maior a capacidade de adsorção. Também observa-se na Figura 5.10 que, para todas as temperaturas, o tempo de equilíbrio de adsorção ocorreu a partir de 180 minutos. Considerou-se 30 °C a melhor temperatura dentre as testadas para realizar os ensaios de adsorção, pois a capacidade adsorvente não aumentou significativamente com o aumento desta, e pelo controle difícil da temperatura a 25 °C.

A partir de cinéticas em diferentes temperaturas é possível determinar a energia de ativação do processo, e ajustar modelos cinéticos aos dados experimentais. Na Figura 5.10 estão presentes os dados cinéticos experimentais obtidos para as temperaturas de 25, 30 e 40 °C, juntamente com os ajustes ao modelo de pseudo-primeira ordem, cujos parâmetros dispõem-se na Tabela 5.8. Todos os ajustes e parâmetros presentes na Tabela 5.9 foram obtidos pelo software Origin, utilizando o método dos mínimos quadrados.

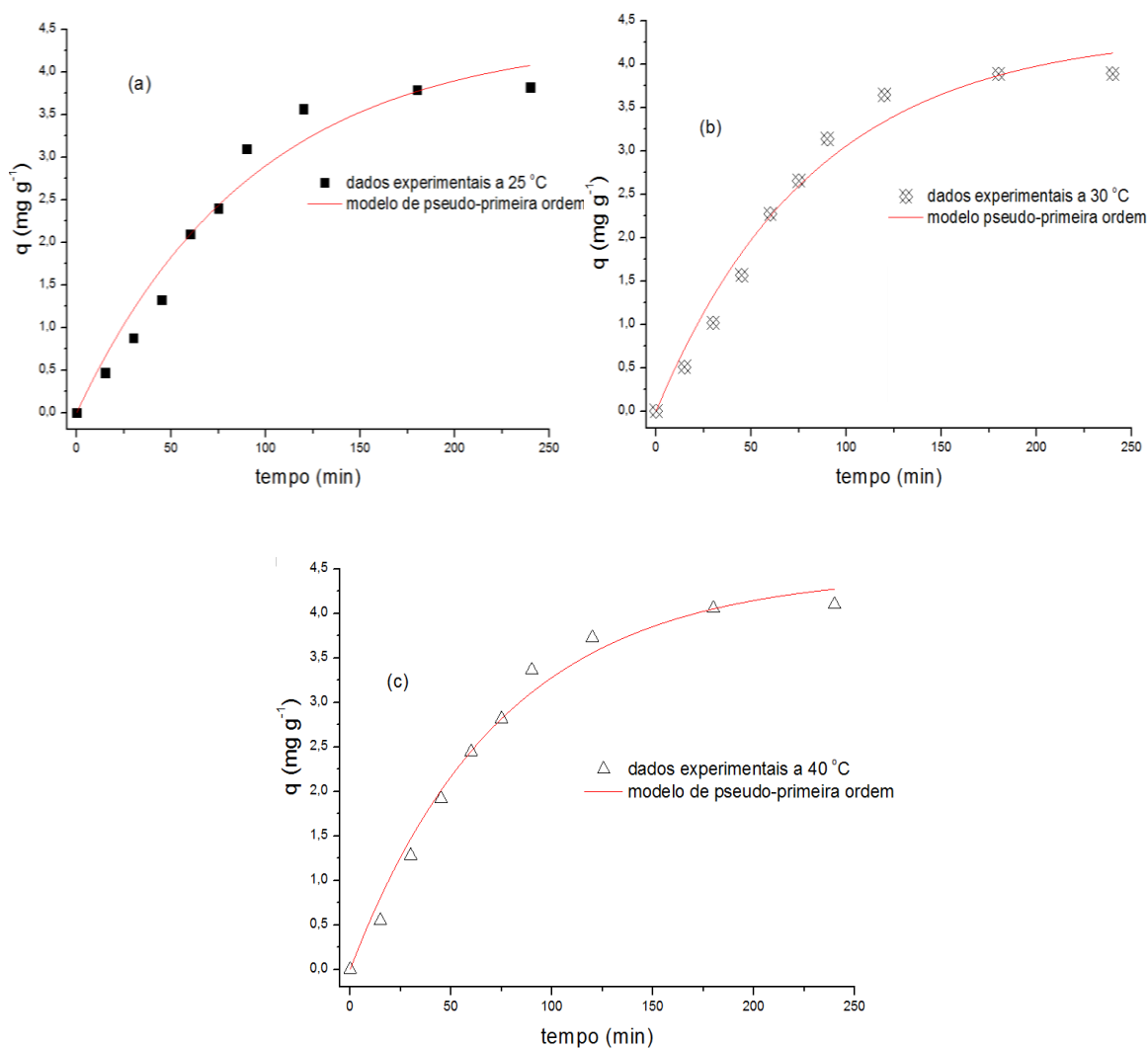


Figura 5.10. Dados cinéticos de q versus tempo juntamente com os ajustes de pseudo-primeira ordem em função da temperatura (a) 25, (b) 30 e (c) 40 °C (duração de 4 horas, concentração de $N-NH_3$ de 50 mg L^{-1} , concentração de adsorvente de 10 gL^{-1} , velocidade de agitação de 170 rpm em pH 10).

Tabela 5.9. Parâmetros k_1 , q_e , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem aos dados cinéticos para as temperaturas de 25, 30, 40 °C.

Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem				
Temperatura (°C)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg g^{-1})	R^2	χ^2 reduzido
25	$0,011 \pm 0,002$	$4,41 \pm 0,41$	0,96	0,08
30	$0,012 \pm 0,002$	$4,37 \pm 0,35$	0,97	0,05
40	$0,013 \pm 0,001$	$4,45 \pm 0,22$	0,98	0,03

Os dados experimentais cinéticos também foram ajustados pelos modelos de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, presentes no Apêndice C, porém os parâmetros estatísticos determinados pelo modelo de pseudo-primeira ordem foram mais satisfatórios, pois os R^2 para as três temperaturas testadas ficaram próximos de 1 e os valores de χ^2 reduzido menores que 1, indicando que o q_e obtido pelo modelo foi próximo ao determinado experimentalmente, diferentemente dos outros modelos cinéticos testados.

Pode-se perceber que com o aumento da temperatura, maior a constante de velocidade e maior a capacidade de adsorção no equilíbrio, o que evidencia que o processo é endotérmico. Zheng (2009) realizou adsorção de amônia e também obteve como melhor ajuste cinético o modelo de pseudo-primeira ordem. Segundo o pesquisador, os processos que seguem este modelo são influenciados pela quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente no equilíbrio. Com isso, tem-se que a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao número de sítios ativos presentes no adsorvente.

Por meio das cinéticas em diferentes temperaturas é possível determinar a energia de ativação do processo, utilizando a Equação (5.1) de Arrhenius linearizada, realizando um ajuste linear de $\ln k$ versus T^{-1} . Com isso, determinaram-se os parâmetros da Equação de Arrhenius (A e E_a), presentes na Figura 5.12, para o processo de adsorção deste estudo com os dados experimentais de temperatura e k_1 , determinados pelo ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.1)$$

De acordo com a Figura 5.12, obtiveram-se os parâmetros da equação de Arrhenius, sendo o fator de frequência ($A = 0,32 \pm 0,09 \text{ min}^{-1}$) e a energia de ativação ($E_a = 8329 \pm 1696 \text{ J mol}^{-1}$), o que indica que a interação é um processo físico. O valor de R^2 obtido foi de 0,92, o que indica um bom ajuste dos dados, porém os valores de desvio padrão para os parâmetros A e E_a são considerados altos.

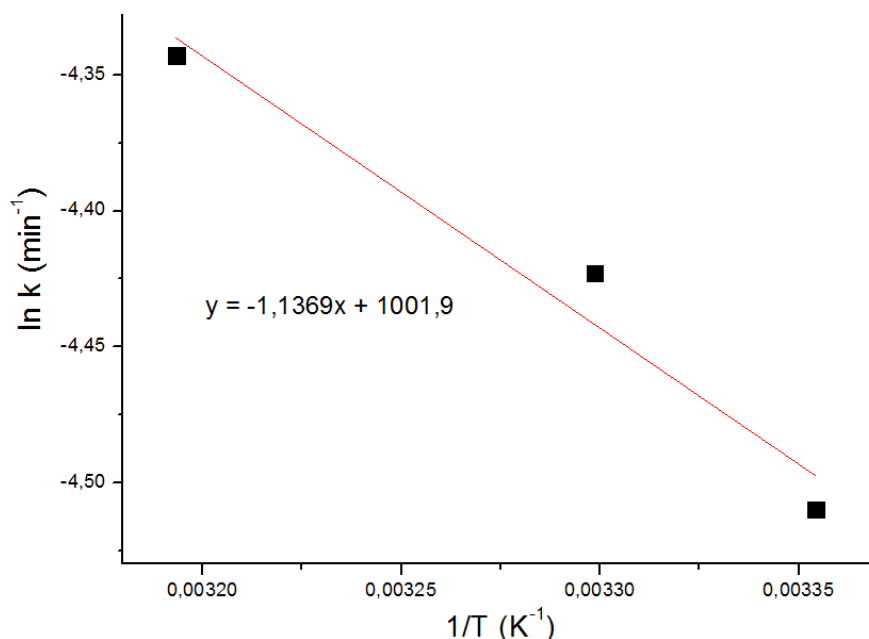


Figura 5.11. Ajuste dos dados de $\ln k$ versus $1/T$ à equação de Arrhenius linearizada.

5.7. Ensaio de Equilíbrio

Após os ensaios cinéticos, realizaram-se os ensaios de equilíbrio para obter as isotermas de adsorção (25, 30, 40 e 50 °C) e os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS .

5.7.1. Isotermas de Adsorção

Ao realizar as isotermas de adsorção é possível analisar a relação de equilíbrio que há entre o adsorbato, a solução e o adsorvente a uma determinada temperatura e avaliar a interação adsorvente/adsorbato. Essas análises podem ser feitas determinando parâmetros referentes aos modelos que se ajustam aos dados experimentais.

Os dados de concentração de equilíbrio na fase sólida ($q_e / \text{mg g}^{-1}$) versus Concentração de equilíbrio na fase líquida ($C_e / \text{mg L}^{-1}$) estão presentes na Figura 5.13 juntamente com os ajustes ao modelo de Hill Sigmoidal pelo software Origin. Foram ajustados outros modelos aos dados experimentais de equilíbrio: Langmuir, Freundlich e Langmuir Sigmoidal, presentes no Apêndice D, porém apenas o de Hill Sigmoidal representou os dados de maneira satisfatória de acordo com os dados estatísticos (R^2 e χ^2). Os parâmetros determinados pelo

modelo de Hill Sigmoidal para as isotermas nas temperaturas de 25, 30, 40 e 50 °C constam na Tabela 5.9.

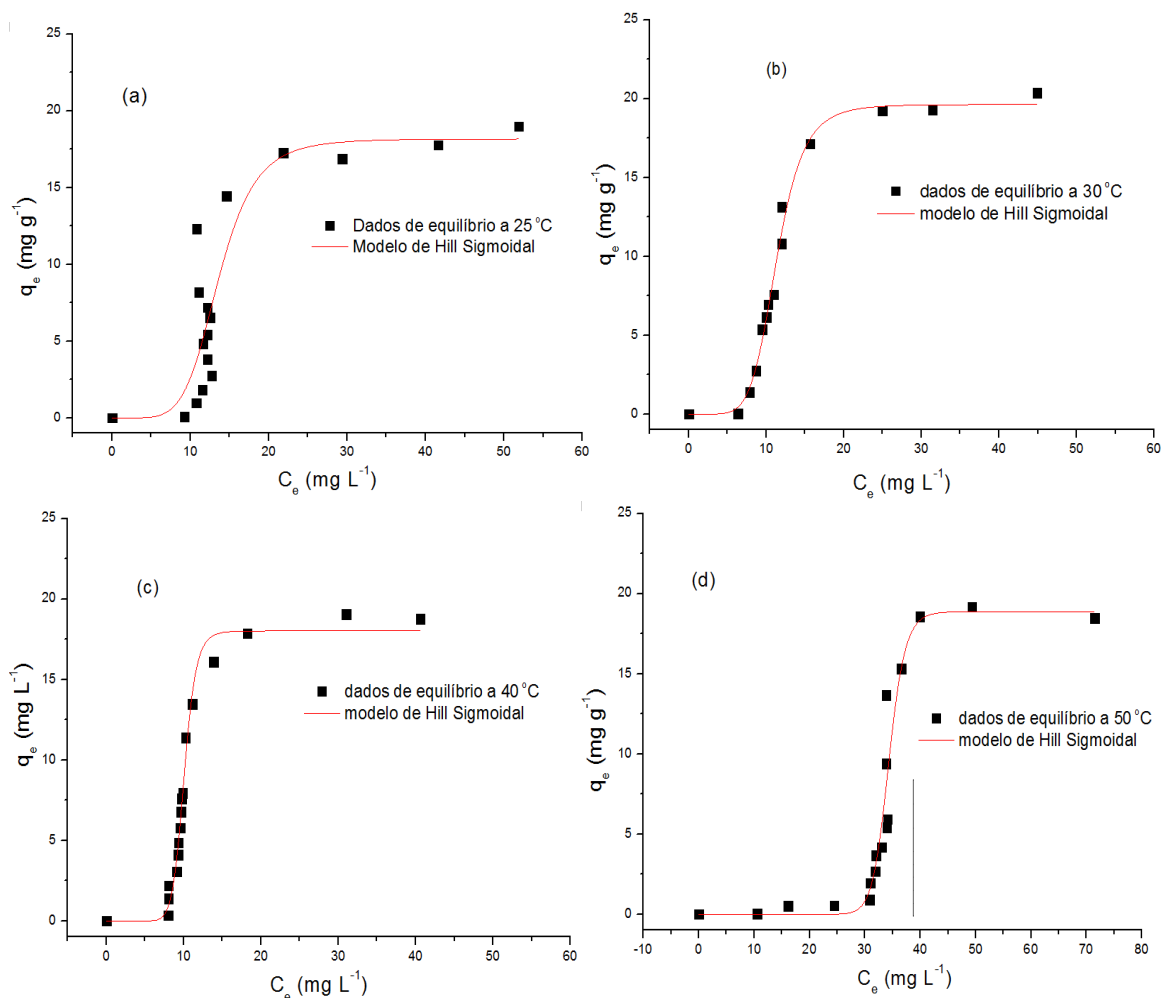


Figura 5.12. Dados de equilíbrio q_e versus C_e para as temperaturas de (a) 25, (b) 30, (c) 40 e (d) 50 °C (em pH = 10, com duração de 120 minutos, concentração de adsorvente de 10 gL⁻¹ e concentrações iniciais de N-NH₃ entre 10 e 250 mgL⁻¹) e ajustados ao modelo de Hill Sigmoidal.

Tabela 5.10. Parâmetros $q_{m\acute{a}x}$, K_H , m , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de Hill Sigmoidal aos dados de equilíbrio para as temperatura de 25, 30, 40 e 50 °C.

Parâmetros do modelo de Hill Sigmoidal					
Temperatura (°C)	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	K_H (mg L ⁻¹)	m	R^2	χ^2 reduzido
25	18,1±1,8	13,6±1,1	5,8±2,8	0,78	10,8
30	19,6±0,4	11,3±0,2	6,5±0,6	0,98	0,56
40	18,8±0,4	10,1±0,1	13,0±1,3	0,98	0,71
50	18,0±1,2	34,3±0,4	23,2±5,5	0,93	3,78

Segundo Giles e colaboradores (1960), o mecanismo da adsorção pode ser determinado pela forma inicial da curva da isoterma, indicando também o tipo de interação que há entre o adsorvente e o adsorbato. Neste estudo, percebe-se que as isotermas para as temperaturas testadas são do tipo S2, característica de adsorvente microporoso, apresentando formato sigmoidal. Este tipo de isoterma indica que ocorrem dois mecanismos no processo estudado, a curvatura inicial com concavidade voltada para cima refere-se ao fenômeno de complexação até o ponto de inflexão, após a concentração deste ponto, o fenômeno de adsorção supera o de complexação e assim passa a ocorrer efetivamente. Em outras palavras, o adsorvente utilizado apresenta baixa adsorção na monocamada para amostras com concentração até o ponto de inflexão (K_H), contudo esta monocamada passa a cooperar com as camadas subsequentes que se dá de maneira mais fácil conforme a inclinação da curva "S" de Hill, aumentando a capacidade de adsorção (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

Para o fenômeno de complexação, acredita-se que o sólido que estaria sendo formado assemelha-se ao mineral struvita, cuja fórmula química é $MgNH_4PO_4$, porém no complexo estudado também haveria a presença da sílica da crisotila (ALI *et al.*, 2005). É difícil a determinação efetiva deste complexo, pois as concentrações de $N-NH_3$ utilizadas são baixas se comparadas às concentrações de adsorvente, além de estar ocorrendo dois processos simultaneamente: o de complexação e o de adsorção.

Pela Tabela 5.9 é possível avaliar os parâmetros do modelo de Hill Sigmoidal. A maior capacidade de adsorção no equilíbrio ($19,6 \text{ mg g}^{-1}$) obtida foi para a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, apesar de todos os valores de q_{max} determinados serem muito similares, o que indica que a variação da temperatura não modifica este parâmetro significativamente. Assim, pode-se dizer que as melhores temperaturas dentre as testadas são as de 30 e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (como observado nos estudos cinéticos), pois além de serem de fácil controle, obtiveram elevado R^2 e menores valores de χ^2 .

A constante de adsorção de Hill Sigmoidal (K_H) expressa o valor do ponto de inflexão das isotermas, o qual indica a partir de qual concentração o processo de adsorção supera o de complexação. Os valores de K_H para as temperaturas de 25 , 30 e $40 \text{ }^\circ\text{C}$ foram próximos, diferente para $50 \text{ }^\circ\text{C}$, em que K_H é praticamente o

triplo dos outros. Este fato indica que para altas temperaturas, a concentração em que o processo de adsorção começa a ocorrer é mais alta, pois acima de 50 °C a amônia presente em solução torna-se mais volátil.

A partir dos dados de equilíbrio pode-se obter os parâmetros termodinâmicos do processo e avaliar suas características. Para isto consideraram-se as isotermas obtidas para as temperaturas de 25, 30 e 40 °C devido à temperatura de 50 °C tornar a amônia em solução mais volátil.

5.7.2. Parâmetros Termodinâmicos ΔG , ΔH e ΔS

Para a avaliação termodinâmica, determinaram-se os parâmetros ΔG , ΔH e ΔS , utilizando o método descrito na seção 3.3.3. (da Revisão Bibliográfica). Na Figura 5.14 estão apresentados os gráficos com os dados de equilíbrio q_e/C_e versus C_e juntamente aos respectivos ajustes lineares.

Pelos coeficientes lineares dos ajustes pode-se determinar a constante de equilíbrio de adsorção K_a , fazendo C_e tender a zero. Quando o adsorbato possui cargas neutras ou fracas, pode ser caracterizado como ácido fraco ou pouco dissociado, neste caso considera-se γ_e unitário (LIU, 2009). Em pH = 10 o N-NH₃ possui as formas NH₃ e NH₄⁺, estando pouco dissociado, logo pode-se utilizar $\gamma_e = 1$ para a determinação dos K_a neste estudo. Consideraram-se apenas os dados de equilíbrio obtidos pelas isotermas de 25, 30 e 40 °C para o mecanismo de adsorção (após ponto de inflexão), desconsiderando o processo de complexação. O ajuste dos dados ΔG versus T consta na Figura 5.15 e os parâmetros K_a , ΔG , ΔH e ΔS são apresentados na Tabela 5.10.

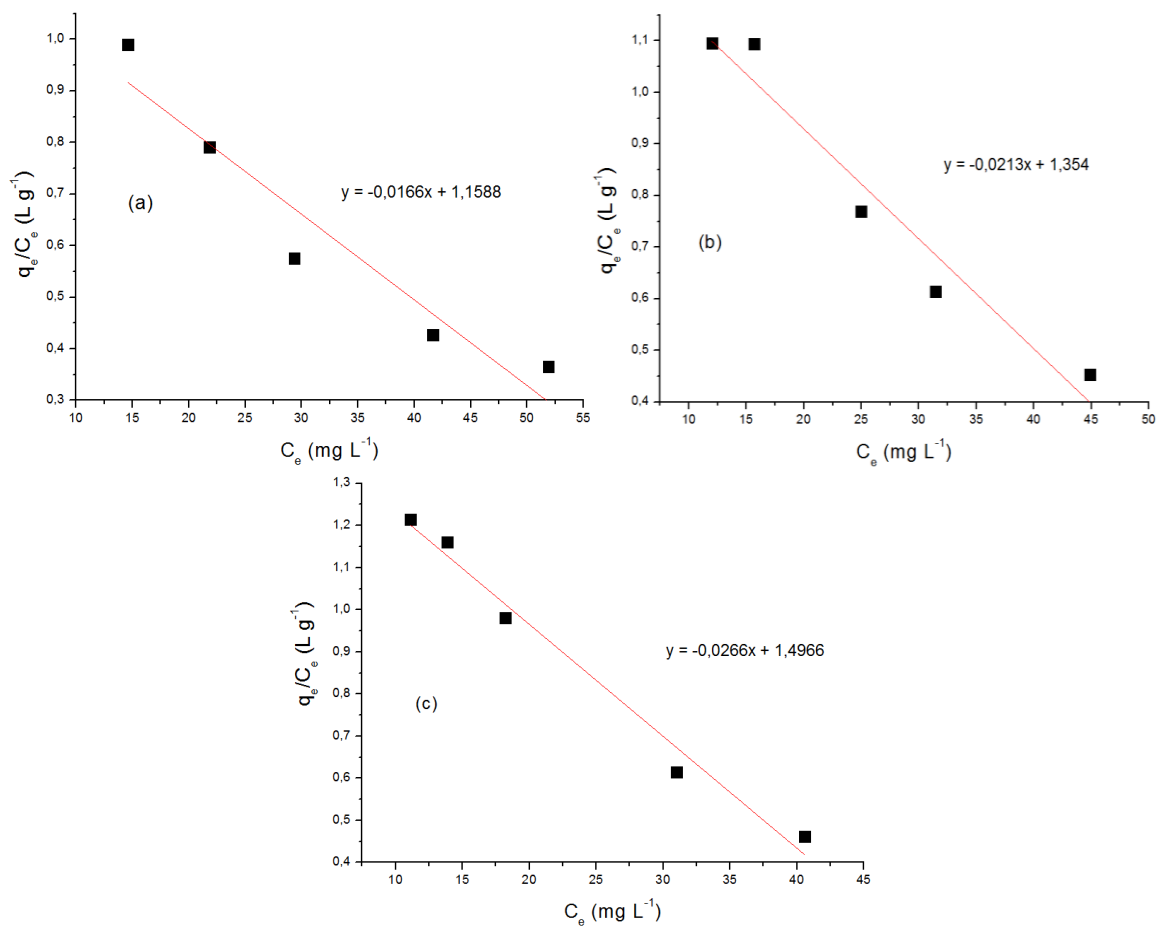


Figura 5.13. Determinação das constantes de equilíbrio de adsorção (K_a) pelos ajustes lineares dos dados de equilíbrio q_e/C_e versus C_e para as temperaturas de (a) 25 °C (b) 30 °C (c) 40 °C.

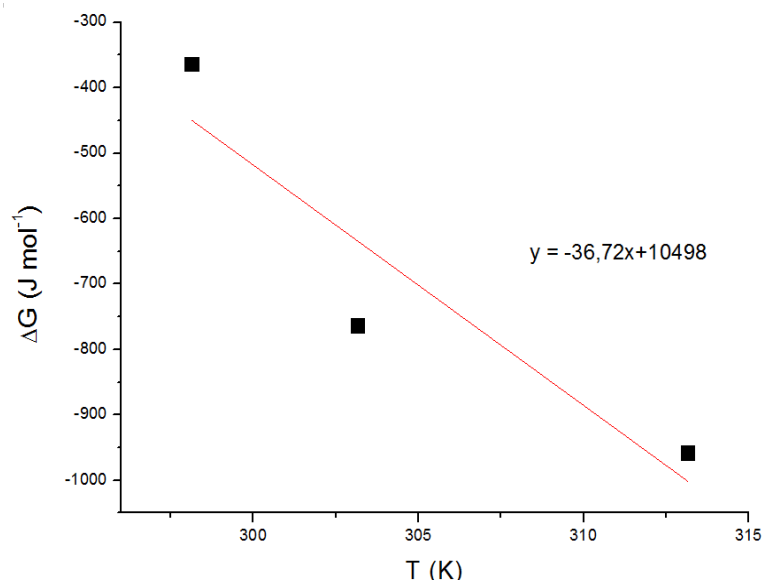


Figura 5.14. Ajuste linear aos dados ΔG versus T para as temperaturas de 25 °C (298,15 K), 30 °C (303,15 K) e 40 °C (313,15 K).

Tabela 5.11. Parâmetros Termodinâmicos K_a , ΔG , ΔH e ΔS obtidos pelos ajustes lineares das Figuras 5.14 e 5.15 para as temperaturas de 25, 30 e 40 °C.

Temperatura (°C)	K_a (L g ⁻¹)	ΔG (J mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
25	1,16±0,09	-10232,4		
30	1,35±0,08	-10786,3	12182±4551	75,42±14,93
40	1,49±0,05	-11399,0		

De acordo com a Tabela 5.10 pode-se verificar que os valores de ΔG são negativos, o que indica que o processo de adsorção deste estudo é espontâneo. O valor obtido referente a entalpia de adsorção (ΔH) é positivo, o que confirma que o processo é endotérmico, como observado para os ensaios cinéticos, ou seja, com o aumento da temperatura, maior será a velocidade de adsorção e maior a capacidade de adsorção no processo. Também é possível avaliar a relação entre ΔG e ΔS , como $\Delta S > 0$ e $\Delta G < 0$ o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ e o adsorbato N-NH₃ possuem afinidade entre si. Dias e colaboradores (2015) estudaram adsorção de N-NH₃ em vermiculita e obtiveram valores negativos para ΔG (-6000, -10600 e -11500 J mol⁻¹) e positivos para ΔH (100200 J mol⁻¹) e ΔS , o mesmo observado para este estudo.

5.8. Aplicação do adsorvente no tratamento de um efluente de ETE

Avaliou-se a capacidade do adsorvente no tratamento de um efluente de ETE para os parâmetros pH, cor, turbidez, N-NH₃ e demanda química de oxigênio (DQO) antes e depois do processo de adsorção nas mesmas condições dos ensaios para a solução sintética de amônio. Os resultados das análises de caracterização para o efluente de ETE são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Valores médios dos parâmetros caracterizados para o efluente bruto e o efluente tratado pelo processo de adsorção.

Padrões de Lançamento	Parâmetro	Efluente Bruto	Efluente Tratado	Remoção (%)
<20 mgL ⁻¹	N-NH₃ (mgL⁻¹)	48,9 ± 0,4	7,2 ± 0,3	85,18
<5 mg L ⁻¹	DQO (mgL⁻¹)	132,3 ± 5,9	99,7 ± 1,0	24,64
6,0<pH<9,5	pH	7,5 ± 0,1	8,5 ± 0,1	-
-	Cor	521,7 ± 1,5	278 ± 2	46,71
-	Turbidez (NTU)	21,8±1,8	10,8 ± 0,1	50,38

Após o tratamento do efluente utilizando o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃, os parâmetros de água avaliados apresentaram diminuição considerável. Com relação ao N-NH₃ houve 85,2% de remoção para uma concentração inicial de 48,9 mg L⁻¹, resultado semelhante ao obtido para o tratamento com a solução sintética (84,6%) para a mesma concentração inicial de N-NH₃. A concentração de N-NH₃ obtida após o tratamento (7,2 mg L⁻¹) está abaixo da concentração máxima permitida pela legislação do CONAMA (20 mgL⁻¹). Para a DQO houve remoção de 24,64%, estando a concentração final em 99,7 mg L⁻¹, acima da máxima (5 mg L⁻¹) permitida pela legislação do CONAMA.

O pH do efluente bruto (7,45) se apresentou próximo da neutralidade. Para o tratamento, o pH foi ajustado para 10 e ao final do tratamento foi de 8,46. Ambos se enquadraram na faixa de pH permitida pela legislação do CONAMA para o consumo de água (6,0<pH<9,5). Houve redução de 46,7 e 50,4 % para a cor e para a turbidez, respectivamente. Estes parâmetros (cor e turbidez) são características de ordem estética e elevados valores destas causam uma aparência indesejável na água (FEITOSA *et al*, 2000).

Higarashi e colaboradores (2008) utilizaram zeólitas para remover amônia de efluentes suínicos. Obtiveram concentração de 59 mg L⁻¹ inicial de N-NH₃ para o efluente pré tratado, nos testes de adsorção a capacidade máxima adsorvida de N-NH₃ foi de 1,04 mg g⁻¹, resultado semelhante ao obtido neste estudo de 4,17 mg g⁻¹ para a concentração inicial de N-NH₃ (48,9 mg L⁻¹), proveniente do efluente de ETE.

Após avaliar a aplicação do adsorvente para um efluente de ETE, pode-se perceber que a remoção de N-NH₃ foi satisfatória e próxima da obtida para a solução sintética. Com relação aos outros fatores avaliados, também houve remoção significativa, embora alguns (DQO, cor e turbidez) não estivessem dentro do permitido pela legislação. Desta forma, pode-se dizer que o adsorvente confeccionado pode ser aplicado para o tratamento de efluentes domésticos.

5.9. Reutilização do adsorvente

É importante que se estude a possibilidade de reutilização de um adsorvente para fazer o seu reaproveitamento e evitar gastos energéticos. Para isto, utilizou-se o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ após a adsorção da solução sintética com concentração inicial de 250 mg L⁻¹ de N-NH₃. Para a retirada do nitrogênio amoniacal e reativação do material, fez-se a calcinação a 150 °C (temperatura obtida pela análise de DSC) por 6 horas e fez-se novamente a caracterização do material por análise de massa, DRX, TGA e FTIR. Ao final, repetiu-se o ensaio de adsorção nas mesmas condições anteriores.

As análises de DRX e FTIR realizadas para o adsorvente após a adsorção não apresentaram mudanças com relação ao adsorvente antes do processo, indicando que o adsorvente continuou com o mesmo sistema cristalino e grupos funcionais, por isso não estão a amostra nos seguintes tópicos, porém estão presente no Apêndice E.

5.9.1. DSC

Para determinar uma temperatura para o tratamento térmico e a reativação do material, fez-se a análise de calorimetria diferencial de varredura e comparou-se com o adsorvente antes da adsorção (Figura 5.16).

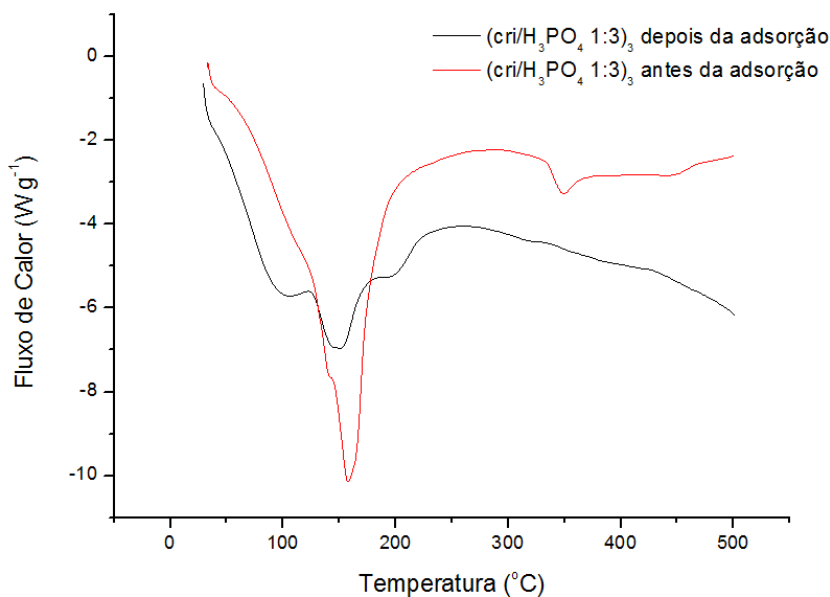


Figura 5.15. Análise de DSC para o adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ antes e após a adsorção na faixa de temperatura de 30 a 500 °C.

Pode-se perceber que mesmo que houve diferenças no comportamento do gráfico da Figura 5.16 para o adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ antes e após a adsorção, o pico endotérmico permaneceu na mesma faixa de temperatura verificada anteriormente (Figura 5.1), entre 100 e 200 °C, por isso realizou-se o tratamento térmico do adsorvente na temperatura de 150 °C durante 6 horas para reutilizá-lo. Além disso a amônia que estava presente no adsorvente e foi retirada pode ser utilizada para produção de fertilizantes, fibras e plásticos, gás refrigerante e produtos de limpeza.

5.9.2. Análise de massa

Após o ensaio de adsorção com concentração inicial de 250 mg L⁻¹ filtrou-se o a solução e recuperou-se o adsorvente, o qual foi seco em estufa a 105 °C até massa constante. Após a secagem comparou-se a massa antes e após a adsorção (Tabela 5.13).

Tabela 5.13. Análise de massa para o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ antes e após o processo de adsorção.

Adsorvente	Massa antes da adsorção (g)	Massa depois da adsorção (g)	Percentual de perda de massa (%)
(cri/H ₃ PO ₄ 1:3) ₃	0,5029	0,4754	5,47

Pode-se perceber que houve perda de massa de 5,47% após a adsorção, para o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃. Porém, essa perda não foi significativa, indicando que o adsorvente não perdeu sua camada de trimidina (SiO₄) mesmo estando em meio básico e poderia ser reutilizado.

Na filtragem para recuperação do adsorvente, armazenou-se a solução de N-NH₃ (250 mg L⁻¹) e fez-se análise Mg²⁺ por absorção atômica para verificar se o adsorvente estava perdendo sua camada de brucita em solução. Conforme a análise, verificou-se que a massa de Mg²⁺ em solução era da ordem de 10⁻¹⁴ g, considerada desprezível. Logo, tem-se que o adsorvente não perdeu Mg²⁺, mantendo sua estrutura após a adsorção.

5.9.3. TGA

Além da análise de massa e do DSC, também fez-se a análise termogravimétrica do adsorvente após a adsorção e tratamento térmico e comparou-se com o adsorvente antes da adsorção (Figura 5.17).

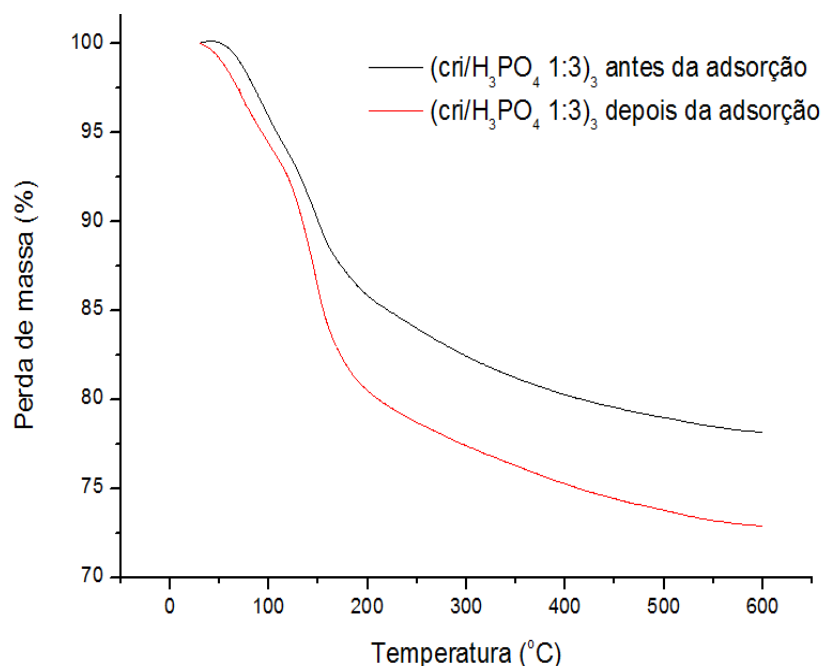


Figura 5.16. Termograma do adsorvente $(\text{cri}/\text{H}_3\text{PO}_4\ 1:3)_3$ antes e após a adsorção na faixa de temperatura de 30 e 600 °C.

O comportamento do termograma do adsorvente antes e após o processo de adsorção permaneceu o mesmo, havendo maior perda de massa na região de temperatura entre 100 e 200 °C. As perdas de massa entre 100 e 150 °C para o adsorvente após a adsorção foi de 8% e antes do processo foi de 6%. Apesar da diferença entre as perdas de massa não ser muito significativa, o adsorvente perdeu alguns compostos fosfatados presentes em sua estrutura, o que também pode ser explicado pela análise de massa (item 5.9.2). Desta forma, pode-se dizer que não houve variação significativa na estrutura do adsorvente, visto que o comportamento do termograma foi o mesmo e portanto, poderia ser reutilizado para adsorção.

5.9.4. Ensaio de adsorção

Após realizar a caracterização do adsorvente depois da adsorção e do tratamento térmico, fez-se um ensaio de adsorção para verificar se o mesmo poderia ser reutilizado (Figura 5.18). O teste foi realizado conforme a melhor condição obtida anteriormente: a 30 °C, pH = 10 e com duração de 120 minutos.

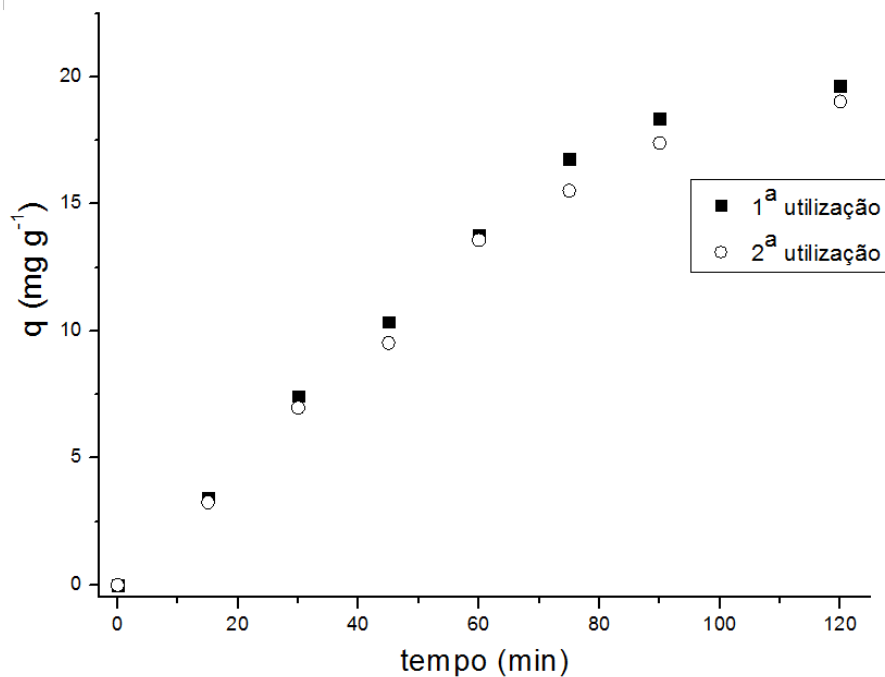


Figura 5.17. Testes cinéticos de adsorção de N-NH₃ com duração de 2 horas, em pH = 10, concentração inicial de N-NH₃ de 250 mg L⁻¹, concentração de adsorvente de 10 g L⁻¹, velocidade de agitação de 170 rpm a 30 °C para a primeira e segunda utilização do adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃.

A remoção obtida quando da reutilização do adsorvente foi próxima à sua primeira utilização, sendo as quantidades de N-NH₃ na fase sólida de 19,65 e 19,03 mg g⁻¹, respectivamente. Logo, o tratamento térmico realizado no adsorvente foi eficiente para sua reativação, apesar da pequena diminuição (3,1 %) na capacidade adsorvida. Higarashi e colaboradores (2008) obtiveram 90% de recuperação do adsorvente zeólita após realizar remoção de amônia de efluentes suinícolas, resultado menor ao obtido neste estudo (97% de recuperação).

6. CONCLUSÃO

Ao avaliar a caracterização, pode-se perceber que a obtenção dos sólidos utilizando crisotila e ácido fosfórico sem que ocorresse a lixiviação do mineral foi eficiente, pois o tratamento com o ácido promoveu o aumento da massa da crisotila. As análises de TGA, DRX e os testes de adsorção indicaram que a melhor proporção utilizada foi 1:3 (crisotila:H₃PO₄), pois apresentou maior quantidade de compostos fosfatados em sua estrutura e maior percentual de remoção (85%) de nitrogênio amoniacal nos ensaios de adsorção, sendo assim o sólido (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ foi o melhor adsorvente dentre os sintetizados.

Nos ensaios cinéticos de adsorção para o (cri/H₃PO₄ 1:3)₃, verificou-se que o melhor pH testado foi 10 e o processo entrou em equilíbrio em 120 minutos. Com a variação da temperatura verificou-se com o aumento desta, também aumentou-se a capacidade de adsorção. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudo-primeira ordem, obtendo-se a energia de ativação do processo de 8329 J mol⁻¹.

Nos ensaios de equilíbrio, obtiveram-se isotermas do tipo S2, a qual foi melhor representada pelo modelo de Hill Sigmoidal. Por meio deste, pode-se perceber que no mecanismo do processo ocorrem dois fenômenos: complexação até o ponto de inflexão, e adsorção após este. Também obtiveram-se os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔS e ΔH , os quais indicaram que o processo é espontâneo, endotérmico e há afinidade entre o adsorvente e o adsorbato.

Nos testes com o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ para o tratamento de um efluente real, obteve-se 85% de remoção de N-NH₃, similar para a solução sintética. Ao final, reutilizou-se o adsorvente obtendo uma redução na eficiência de apenas 3,1%, indicando que o mesmo poderia ser reutilizado.

Realizando uma análise de custos, considerando os preços médios da crisotila (R\$1,70/kg) e do ácido fosfórico (R\$60,00/kg), o custo do adsorvente ficaria em torno de R\$ 56,33/kg. Considerando a concentração utilizada para realizar o tratamento do efluente de ETE de 10g de adsorvente para cada litro de efluente, para tratar 100L deste custaria R\$56,33. Assim, pode-se concluir que o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ é uma alternativa atrativa para remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes reais e sintéticos, podendo ser reutilizado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREA - **Associação Brasileira dos Expostos ao Amianto**. Acesso em: 03 de Março 2019. Amianto Crisotila. Disponível em: <http://www.crisotilabrasil.org.br/site>.
- ADEBAYO, M. A.; PROLA, L. D.T.; LIMA, E. C.; PUCHANA-ROSETO, M.J.; CATALUÑA, R.; SAUCIER, C.; UMPIERRES, C. S.; VAGHETTI, J. C.P.; DA SILVA, LEANDRO G.; RUGGIERO, R. **Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 268, p. 43-50, 2014.
- AHMED, H; DIAMONTA, H.; CHAKER, C.; ABDELHAMID, R. **Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures**. *Separation and Purification Technology*, v. 55, p. 212–216, 2007.
- ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. **Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços**. *Rev. Saúde Pública*, v. 32, n. 2, p. 531-537, 1998.
- ALI, M. I.; SCHENEIDER, P. A.; HUDSON, N. **Thermodynamics and solution chemistry of struvite**. *Journal Indian Institute of Science*, v. 85, p. 141-149, 2005.
- ANBALAGAN, G.; SIVAKUMAR, G.; PRABAKARAN, A. R.; GUNASEKARAN, S. **Spectroscopic characterization of natural chrysotile**. *Vibrational Spectroscopy*, V. 52, p.122-127, 2010.
- APHA (2005) **Standard methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21nd edn, American Public Health Association, Washington, DC.
- ARAMENDÍA, M. A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J. M.; JOSÉ, F.; ROMERO; RUIZ, J. R. **Characterization by XRD, DRIFT, and MAS NMR Spectroscopies of a Mg₂P₂O₇ Catalyst**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 202, p.456–461, 1998.

- ARSLAN, A.; VELI, S. **Zeolite 13X for Adsorption og Ammonium Ions from Aqueous Solutions and Hen Slaughterhouse Wastewaters.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* v. 43, n. 3, p. 393-398, 2012.
- BAI, M. Z.; YANG, N.; GUO, M.; LI, S. **Antigorite: Mineralogical characterization and friction performances.** *Tribology International.* v. 101, p. 115-121, 2016.
- BERGDORF, J.; FISCHER, R. **Extractive Phosphoric Acid Purification,** *Chemical Engineering Progress,* v. 74, p. 41-45, 1978.
- BERISTEIN, D. M.; ROGERS, R.; SMITH, P.; CHEVALIER, J. **The toxicological response of Brazilian chrysotile asbestos: A multidose sub-chronic 90-day inhalation toxicology study with 92 day recovery to assess cellular and pathological response.** *Journal Inhalation Toxicology.* V.18, n4, p1-42, 2006.
- BERNSTEIN, D. M; HOSKINS, J. A. **The Heath Effects of Chrysotile: Current Perspective Based Upon Recent Data.** *Science Direct,* V. 45, p.252-264, 2006.
- BRASIL. **Lei federal n. 9.055, de 1º junho de 1995.** Dispõe sobre industrialização, utilização, comercialização e transporte do asbesto/amianto.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** *Journal of the American Chemical Society,* v. 60, n.2, p. 309-319, 1940.
- CELERIER, H.; JOUIN, J.; MATHIVET, V.; TESSIER-DOYEN, N.; ROSSIGNOL, S. **Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers.** *Journal of Non-Crystalline Solids,* v. 493, p. 94-98, 2018.
- CHENG, L.; ZHAI, L.; LIAO, W.; HUANG, X.; NIU, B.; YU, S. **An investigation on the behaviors of thorium (IV) adsorption onto chrysotile nanotubes.** *Journal of Environmental Chemical Engineering,* v. 2, n. 3, p. 1236-1242, 2014.
- CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 430, de 13/05/2011** - Diário Oficial da União de 16/05/2011, <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acesso em agosto de 2018.

- DIAS, N. C.; STEINER, P. A.; BRAGA, M. C. B. **Characterization and modification of a clay mineral in adsorption tests.** *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, v. 3, p. 277-288, 2015.
- DRUMMOND, A. L. **Compósitos Poliméricos Obtidos a partir do Óleo de Baru - Síntese e Caracterização.** Universidade de Brasília. Brasília, 2008. Dissertação (Mestrado).
- DUARTE, E. **Dossiê Amianto Brasil.** Comissão de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Brasília, 2010.
- FEDOROKOV, A.; PLESINGEROV, B.; SUCIK, G.; RASCHMAN, P.; DORAKOV, A. **Characteristics of Amorphous silica prepared from serpentinite using various acidifying agents.** *International Journal of Mineral Processing*, 2014.
- FEITOSA, F. A. C.; FILHO, J. M. **Hidrogeologia: Conceitos e aplicações.** 2 Ed., Fortaleza, CPRM, 2000.
- FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI, A. J.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: síntese, estrutura e fotoatividade.** *Cerâmica*, v.59, p. 620-632, 2013.
- FILHO, E. C. S.; FORTES, A. W. M.; REIS, L. S.; SANTOS, M. R. M. C.; JÚNIOR L. S. S.; FONSECA, M. G. **Sorção de chumbo numa sílica modificada obtida da crisotila: aplicação de isotermas.** *Comunicata Scientiae*, v. 1, nº 1, p. 15-21, 2010.
- FOGLER, S. C., **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3ª ed., Editora LTC, 2002.
- FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. **Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos.** *Química Nova*, v. 26, p. 699-707, 2003.
- FREUNDLICH, H. **Kapillarchemie.** Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany, 1909.
- GILANI, A. G.; NAJAFGHOLIZADEH, A.; KHANGHAH, B. M.; GAZANI, M. N. **Experimental and Correlational Study of Phase Equilibria in Aqueous Solutions of Phosphoric Acid with Alcohols at different Temperatures.** 2018.

- GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA; S.N.; SMITH, D. **Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.** *Journal Chemical Society*, p. 3973-3993, 1960.
- GIONGO, C. V.; JOEKES, I. **Deposition of titanium dioxide on Brazilian Chrysotile Fibers.** *Powder Technology*, v. 94, n.1, p. 73-78, 1997.
- GIRALDO, L.; PIRAJÁN, J. C. M. **Monólitos de carbón ativado a partir de casca de coco e impregnación com níquel e cobre.** *Revista Colombiana de Química*, v. 37, n. 3, 2008.
- GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa.** 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1987, v. 4, p. 311 – 315, 1987.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2ª ed., London: *Academic Press Inc.*, 1982.
- HALTER, J.; THOMAS, S.; KAER, S. K.; SCHIMITD, T. J.; BUCHI, F. N. **The influence of phosphoric acid migration on the performance of high temperatura polymer electrolyte fuel cells.** *Journal of Power Sources*, v. 30, p. 151-156, 2018.
- HAN, R.; WANG, Y.; HAN, P.; SHI, J.; YANG, J.; LU, Y. **Removal of methylene blue from aqueous solution by chaff in batch mode.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 550-557, 2006.
- HIRAGASHI, M. M.; KUNZ, A.; MATTEI, R. M. **Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suinícolas pré-tratados.** *Química Nova*, v. 31, nº 31, p. 1156-1160, 2008.
- HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. **Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat.** *Environmental Technology*, v. 17, p. 71-77, 1996.
- Instituto Brasileiro da Crisotila. **Biopersistência e caracterização da crisotila brasileira.** Disponível em:<<http://www.ibcbrasil.org.br/pesquisa/a-biopersistencia-da-crisotila-brasileira>>. Acesso em agosto de 2017.
- JASTRZEBSKI, W.; SITARZ, M.; ROKITA, M.; BUŁAT, K. **Infrared spectroscopy of different phosphates structures.** *Spectrochimica Acta Part A*, v. 79, p. 722–727, 2011.

- JING, Q. X.; CHAI, L. Y.; HUANG, X. D.; TANG, C. J.; GUO, H.; WANG, W. **Behavior of Ammonium Adsorption by Clay Mineral Halloysite.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 27, n. 7, p. 1627-1635, 2017.
- KAMCEV, J.; PAUL, D. R.; FREEMAN, B. D. **Equilibrium ion partitioning between aqueous salt solutions and inhomogeneous ion exchange membranes.** *Desalination*, v. 446, p. 31-41, 2018.
- KHOUALDIA, B.; LOUNGOU, M.; ELALOUI, E. **Adsorption of organic matter from industrial phosphoric acid (H₃PO₄) onto activated bentonite.** *Arabian Journal of Chemistry*, 2013.
- KUSIOROWSKI, R.; ZAREMBA, T.; PIOTROWSKI, J.; ADAMEK, J. **Thermal decomposition of different types of asbestos.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 109, p. 693–704, 2012.
- LAGERGREN, S. **On the theory of so-called adsorption dissolved substances.** *Handlingar Band*, v. 24, p. 1-39, 1898.
- LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, n^o 9, p. 1361-1403, 1918.
- LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.-P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. **Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement.** *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 249-275, 2007.
- LIU, K.; FENG, Q.; YANG, Y.; ZHANG, G.; OU, L.; LU, Y. **Preparation and characterization of amorphous silica nanowires from natural chrysotile.** *Science Direct*, v. 353, p. 1534-1539, 2007.
- LIU, K.; ZHU, B.; FENG, Q.; WANG, Q.; DUAN, T.; OU, L.; ZHANG, G.; LU, Y. **Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on modified chrysotile: Thermodynamic and kinetic studies.** *Applied Clay Science*, v. 80–81, p.38-45, 2013.
- LIU, L.; TAN, S. J.; HORIKAWA, T.; DO, D. D.; NICHOLSON, D.; LIU, J. **Water adsorption on carbon - A review.** *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 250, p. 64-78, 2017.

- LIU, Y. **Is the free energy change of adsorption correctly calculated?** *Journal Chemical & Engineering Data*, v. 53, n° 7, p. 1981-1985, 2009.
- MAHMOODI, N. M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C. **Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies.** *Desalination*, v. 268, p.117–125, 2011.
- MANIQUE, M. C.; FACCINI, C. S.; ONOREVOLI, B.; BENVENITTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. **Rice husk ash as and adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil.** *Fuel*, v. 92, n° 1, p. 56-61, 2012.
- MELO, C. R.; RIELLA, H. G.; KUHNEN, N. C.; ANGIOLETTO, E.; MELO, A. R.; BERNARDIN, A. M.; DA ROCHA, M. R.; DA SILVA, L. **Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5a zeolites through ionic exchange for adsorption of arsenic.** *Materials Science & Engineering. C, Solid-State Materials dor Advanced Technology*, v. 177, p. 345-349, 2012.
- MOHANTY, S. K.; GONNEAU, C.; SALAMATIPOUR, A.; PIETROFESA, R. A.; CASPER, B.; CHRISTOFIDOU-SOLOMIDOU, M.; WILLENBRING, J. W. **Sideophore-mediated Iron Removal form Chrysotile: Implications for Asbestos Reduction and Bioremediation.** *Journal of Hazardous Materials*, 2017.
- MOUSA, S. **Study on synthesis of magnesium phosphate materials. Phosphorous Research Bulletin**, v. 24, p.16-21, 2010.
- NAKAGAKI, S.; CASTRO, K. A. D. F.; MACHADO, G. S.; HALMA, M.; DRECHSEL, S.M.; WYPYCH, F. **Catalytic Activity in Oxidation Reactions of Anionic Iron(III) Porphyrins Immobilized on Raw and Grafted Chrysotile.** *Journal of the brazilian Chemical Society*. N° 8, Vol. 17, 1672-1678, 2006.
- OTSUKI, T.; MAEDA, M.; MURAKAMI, S.; HAYASHI, H.; MIURA, Y.; KUSAKA, M.; NAKANO, T.; FUKUOKA, K.; KISHIMOTO, T.; FUMINORI, H.; UEKI, A.; NISHIMURA, Y. **Immunological Effects of Silica and Asbestos.** *Cellular & Molecular Immunology*, v. 4, n. 4, 2007.
- PENG, H.; GAO, P.; CHU, G.; PAN, B.; PENG, J.; XING, B. **Enhanced adsorption of Cu (II) and Cd (II) by phosphoric acid-modified biochars.** *Enviromental Pollution*, v. 229, p. 846-853, 2017.
- PEREIRA, A. G. **CRISOTILA-Amianto.** DNPM, 2012.

- PETKOWICZ, D. I.; RIGO, R. T. ; RADTKE, C.; PERGHER, S. B. ; DOS SANTOS, J. H. Z. **Zeolite NaA from Brazilian chrysotile and rice husk.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 116, p. 548-554, 2008.
- QUEIROGA, N. C. M.; LINARES, W. B.; SILVA, J. D.; LUZ, A. B. **Rochas e Minerais Industriais.** Centro de Tecnologia mineral – CETEM. 2ª edição, p 79-102, 2008.
- REGALBUTO, J R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon catalyst preparation- for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM).** University of Illinois, Chigago. 2004
- RIBAS, M. C.; ADEBAYO, M. A.; PROLA, L. D. T.; LIMA, E. C.; CATALUÑA, R.; FERIS, L. A.; PUCHANA-ROSETO, M. J.; MACHADO, F. M.; PAVAN, F. A.; CALVETE, T. **Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions.** *Chemical Engineering Journal*, v. 248, p. 315-326, 2014.
- RINAUDO, C.; GASTALDI, D; BELLUSO, E. **Characterization of Chrysotile, Antigorite And Lizardite by FT-Raman Spectroscopy.** *The Canadian Mineralogist*, v. 41, p. 883-890, 2003.
- ROZALEN, M.; HUERTAS, F. J. **Comparative effect of chrysotile leaching in nitric, sulfuric and oxalic acids at room temperature.** *Chemical Geology*, v. 352, p. 134-142, 2013.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** *United States of America: Wiley – Interscience Publication*, p. 1 – 13, 1984.
- SCHENEIDER, C. G.; BARBOSA, R. V. ; MAULER, R.S. **Modified Chrysotile as a nano-fiber in High Density Polyethylene.** In: 2nd French-Brazilian Meeting on Polymers, Florianópolis, 2008.
- SMITH, V.H.; SCHINDLER, D.W. **Eutrophication science: where do we go from here?** *Trends in Ecology and Evolution*, v.24, p. 201-207, 2009.
- SOLTANI, R. D. C.; SAFARI, M.; REZAEI, A.; GODINI, H. **Application of a Compound Containing Silica for Removing Ammonium in Aqueous Media,** *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 34, n.1, p. 105-111, 2015.

- SUGIYAMA, S.; MANABE, T.; IOKA, D.; NAKAGAWA, K.; SOTOWA, K. I.; SHIGEMOTO, N. **Removal of Aqueous Ammonium From Industrial Wastewater with Magnesium Hydrogen Phosphate.** *Phosphorus Research Bulletin*, vol. 23, pp. 15-19, 2009.
- UGURLU, M.; KARAOGLU, M. H. **Adsorption of ammonium from an aqueous solution by fly ash and sepiolite: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis.** *Microporous Mesoporous Materials*, v. 139, p.173-178, 2011.
- VALOUMA, A.; VERGANELAKI, A.; KALAITZAKI, P. M.; GIDARAKOS, E. **Chrysotile asbestos detoxification with a combined treatment of oxalic acid and silicates producing amorphous silica and biomaterial.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 305, p. 164-170, 2016.
- VIRTA, R. L. **Asbestos: Geology, Mineralogy, Mining, and Uses.** U. S. Department of the interior. U.S. Geological Survey – USGS. p 1-28. 2002.
- VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa.** 5ª Edição, 1981
- VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals.** Boca Raton, Florida: CRC Press, 396 p, 1990.
- WANG, L.; LU, A.; WANG, C.; ZHENG, X.; ZHAO, D.; LIU, R. **Nano-fibriform production of silica from natural chrysotile.** *Science Direct*, v. 295, p. 436-439, 2006.
- WANG, X.; LU, S.; GAO, C.; XU, X.; ZHANG, X.; BAI, X.; LIU, M.; WU, L. **Highly Efficient Adsorption of Ammonium onto Paligorskite Nanocomposite and Evaluation of its Recovery as a Multifunctional Slow-release Fertilizer.** *Chemical Engineering Journal*, v. 252, p. 404-414, 2014.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution.** *Journal of Sanitary Engineering*, Division ASCE, v. 89, p. 31 – 60, 1963.
- WYPYCH, F.; ADAD, L.B.; MATTOSO, N.; MARANGON, A.A.S.; SCHREINER, W.H. **Synthesis and characterization of disordered layered silica obtained by selective leaching of octahedral sheets from chrysotile and phlogopite structures.** *Science Direct*, v. 203, p. 107-112, 2005.
- YANG, H.; XIAO, Y.; LIU, K.; YANG, Y.; FENG, Q. **Physicochemical Dispersion of chrysotile.** *Science Direct*, v. 301, p. 341-345, 2007.

- ZARE, K.; SADEGH, H.; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R.; ASIF, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. **E0**equilibrium and kinetic Study of Ammonium Ion Adsorption by Fe₃O₄ nanoparticles from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 2015.
- ZHANG, M.; ZHANG, H.; XU, D.; HAN, L.; NIU, D.; TIAN, B. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method. *Desalination*, v. 271, p. 111-121, 2011.
- ZHENG, Y.; ZHANG, J.; WANG, A. Fast removal of ammonium nitrogen from aqueous solution using chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgate composite. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 2, p. 215-222, 2009.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A

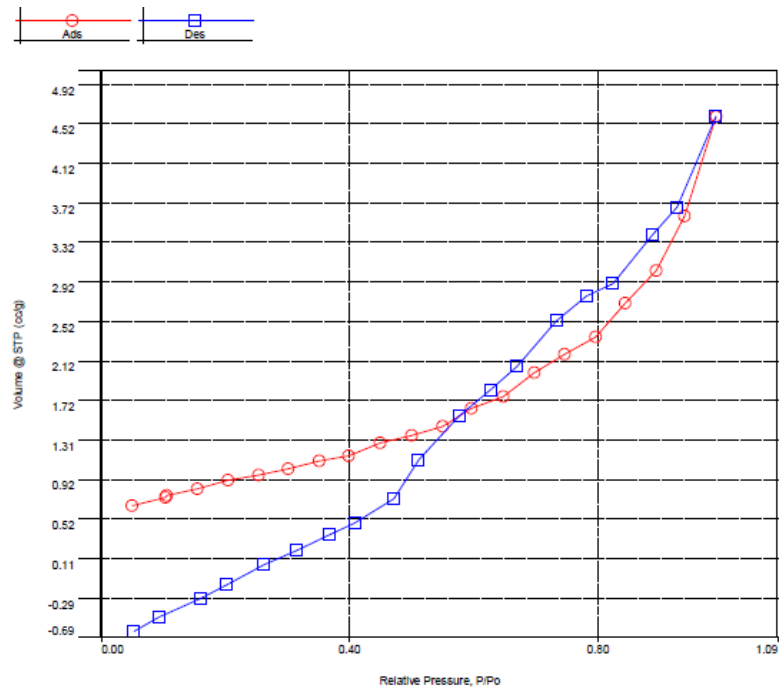


Figura 8.1. Isotherma obtida pela análise de fisissorção de N₂ para o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ antes da calcinação.

APÊNDICE B

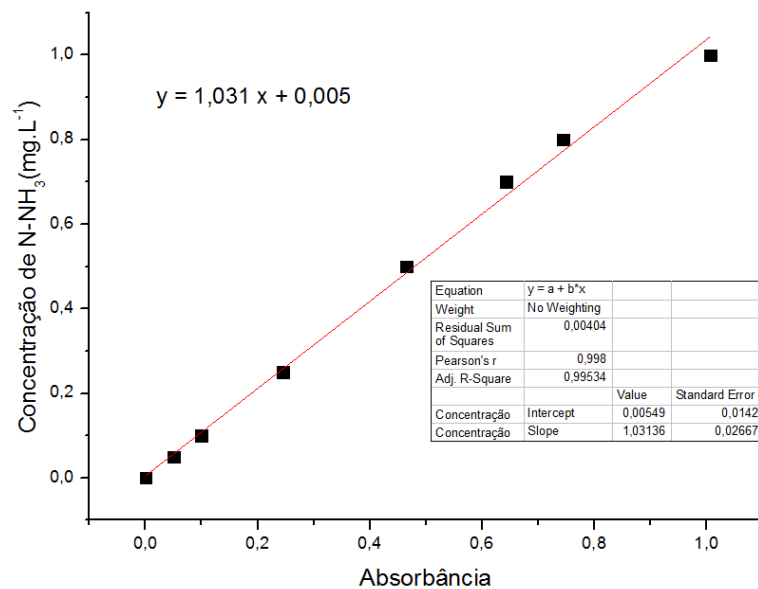


Figura 8.2. Curva de Calibração de N-NH₃ - Concentração de NH₃ versus Absorbância

APÊNDICE C

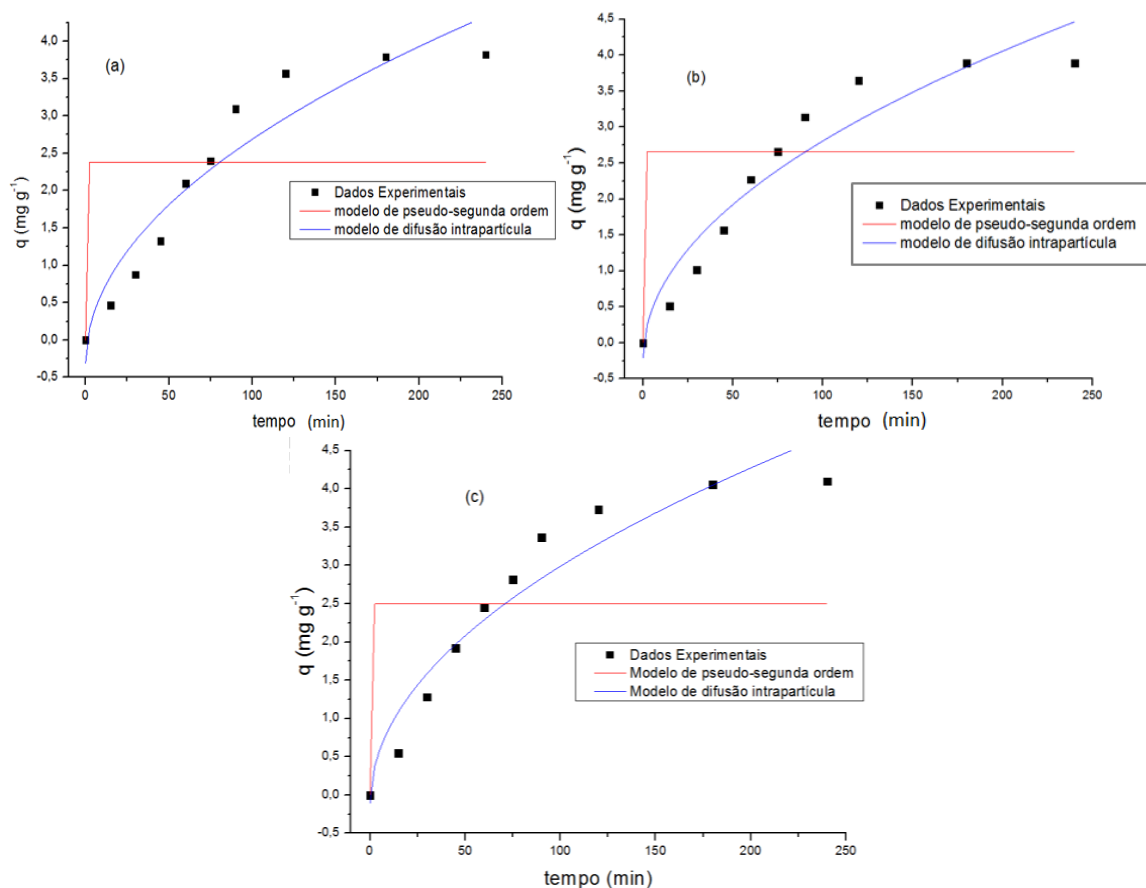


Figura 8.3. Dados cinéticos de q versus tempo juntamente com os ajustes de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula em função da temperatura (a) 25, (b) 30 e (c) 40 °C (duração de 4 horas, concentração de N-NH_3 de 50 mg L^{-1} , concentração de adsorvente de 10 g L^{-1} , velocidade de agitação de 170 rpm em pH 10).

Tabela 8.5. Parâmetros k_1 , q_e , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados cinéticos para as temperaturas de 25, 30, 40 °C.

Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem				
Temperatura (°C)	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2	χ^2 reduzido
25	$1,09 \times 10^{45}$	$2,38 \pm 0,42$	0,19	1,63
30	$3,08 \times 10^{41}$	$2,65 \pm 0,80$	0,27	1,46
40	$1,25 \times 10^{45}$	$2,49 \pm 0,49$	0,22	1,54

Tabela 8.6. Parâmetros k_d , C , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados cinéticos para as temperaturas de 25, 30, 40 °C.

Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula				
Temperatura (°C)	k_d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	C (mg g ⁻¹)	R^2	χ^2 reduzido
25	0,29±0,03	-0,30±0,30	0,90	0,19
30	0,30±0,03	-0,05±0,30	0,90	0,19
40	0,31±0,03	-0,11±0,27	0,92	0,16

APÊNDICE D

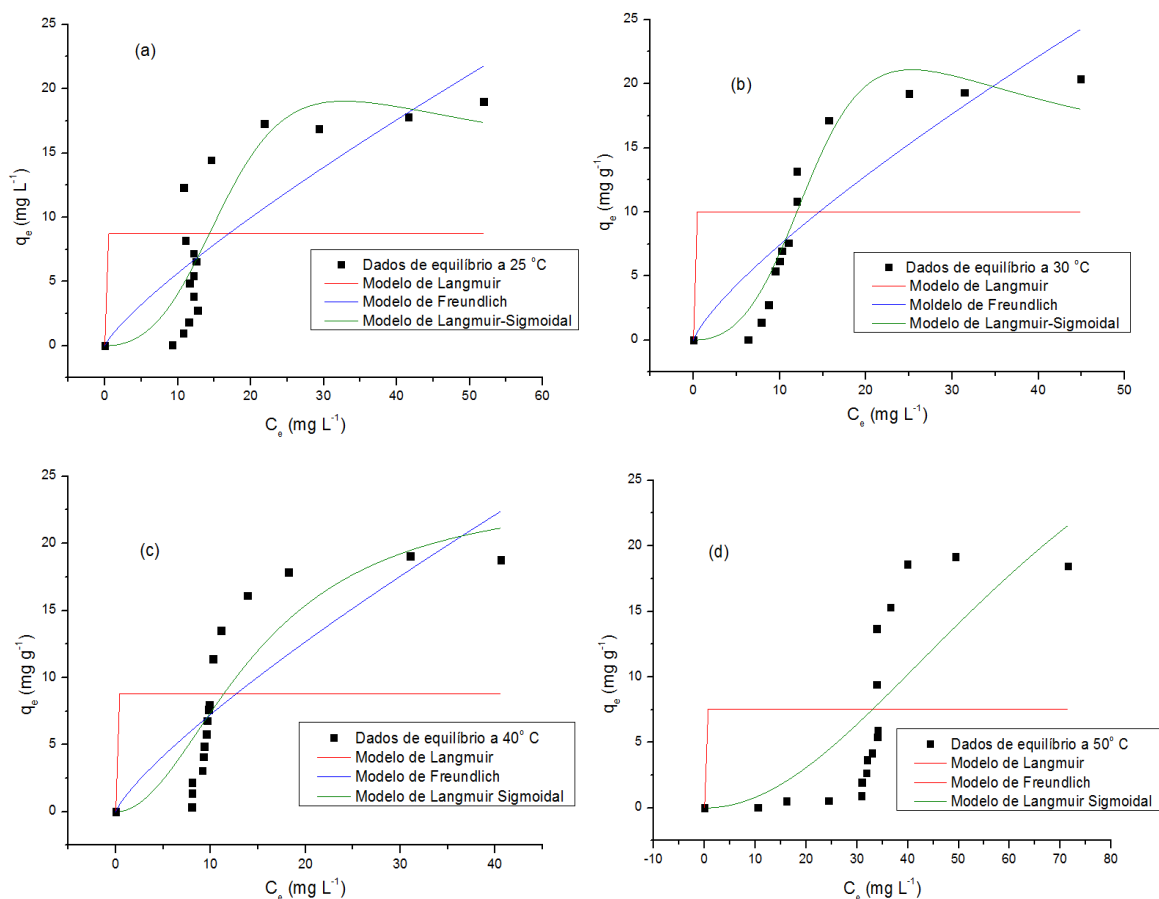


Figura 8.4. Dados de equilíbrio q_e versus C_e para as temperaturas de (a) 25, (b) 30, (c) 40 e (d) 50 °C (em pH = 10, com duração de 120 minutos, concentração de adsorvente de 10 g L⁻¹ e concentrações iniciais de N-NH₃ entre 10 e 250 mg L⁻¹) ajustados ao modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir Sigmoidal.

Tabela 8.7. Parâmetros $q_{\text{máx}}$, K_L , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de Langmuir aos dados de equilíbrio para as temperatura de 25, 30, 40 e 50 °C.

Parâmetros do modelo de Langmuir				
Temperatura (°C)	$q_{\text{máx}}$ (mg g⁻¹)	K_L (L mg⁻¹)	R^2	χ^2 reduzido
25	8,71±1,80	2,35x10 ⁴⁵	0,04	43,16
30	10,01±2,03	7,52±10 ⁴⁴	0,06	51,5
40	8,80±2,50	2,13x10 ⁴⁴	0,04	41,6
50	7,52±1,99	3,21x10 ⁴⁵	0,003	51

Tabela 8.8. Parâmetros K_F , n , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de Freundlich aos dados de equilíbrio para as temperatura de 25, 30, 40 e 50 °C.

Parâmetros do modelo de Freundlich				
Temperatura (°C)	K_F (L mg⁻¹)	n	R^2	χ^2 reduzido
25	0,86±0,48	1,22±0,27	0,63	16,8
30	1,21±0,58	1,27±0,24	0,74	14,2
40	1,13±0,55	1,25±0,25	0,63	16,03
50	7,52±1,78	-1,16±0,01	0,003	51

Tabela 8.9. Parâmetros $q_{\text{máx}}$, K_L , K_s , R^2 , χ^2 determinados pelo ajuste do modelo de Langmuir Sigmoidal aos dados de equilíbrio para as temperatura de 25, 30, 40 e 50 °C.

Parâmetros do modelo de Langmuir Sigmoidal					
Temperatura (°C)	$q_{\text{máx}}$ (mg g⁻¹)	K_L (L mg⁻¹)	K_s (mg L⁻¹)	R^2	χ^2 reduzido
25	11,13±3,81	-0,036±0,01	-16,4±4,11	0,73	11,94
30	11,13±2,03	-0,04±0,006	-12,7±1,4	0,93	3,67
40	24,03±4,44	27,37±9188	6134±2899	0,74	11,21
50	43,64±188	-4,22±9130	-22190±10025	0,56	22,43

APÊNDICE E

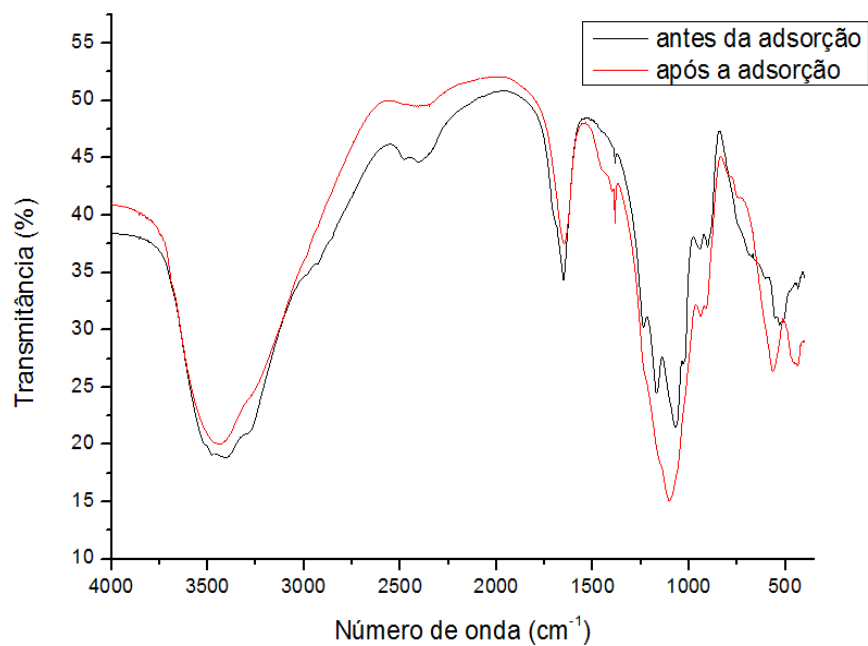


Figura 8.5. Espectro de infravermelho obtido para o adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ antes e após a adsorção na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

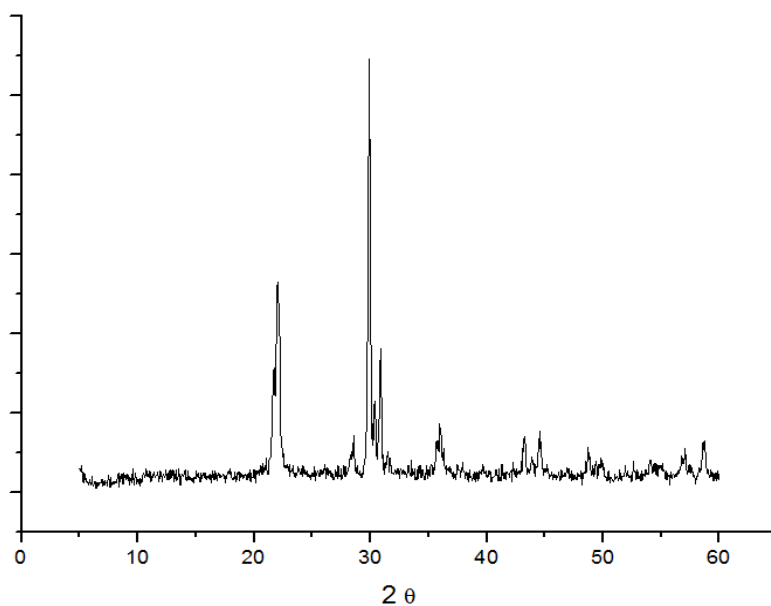


Figura 8.6. Difratograma do adsorvente (cri/H₃PO₄ 1:3)₃ após a adsorção.

