

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
DEPARTAMENTO DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

CESAR CRISPIM VILAR

Adsorção de fósforo e chumbo em ferrihidritas-2 linhas coprecipitadas com  
Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)

Maringá  
2013

CESAR CRISPIM VILAR

Adsorção de fósforo e chumbo em ferrihidritas-2 linhas coprecipitadas com Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito para obtenção do título de Doutor em Agronomia

Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Orientador: Prof. Antonio Carlos Saraiva da Costa, Ph.D.

Maringá  
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

V697a Vilar, Cesar Crispim  
Adsorção de fósforo e chumbo em ferrihidritas-2  
linhas coprecipitadas com Cr(III), Zn(II), Ni(II),  
Pb(II) e Al(III) / Cesar Crispim Vilar. -- Maringá,  
2013.

145 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da  
Costa.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Maringá, Centro de Ciências Agrárias, Departamento  
de Agronomia, Programa de Pós-Graduação em  
Agronomia, 2013.

1. Química do solo. 2. Modelos de complexação de  
superfície. 3. Adsorção de fósforo. 4. Adsorção de  
chumbo. 5. Ferrihidritas sintéticas. I. Costa,  
Antonio Carlos Saraiva da, orient. II. Universidade  
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Agrárias.  
Departamento de Agronomia. Programa de Pós-Graduação  
em Agronomia. III. Título.

CDD 21.ed.631.141

MGC-001115

# FOLHA DE APROVAÇÃO

CESAR CRISPIM VILAR

Adsorção de fósforo e chumbo em ferrihidritas-2 linhas coprecipitadas com Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do Departamento de Agronomia, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Agronomia pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

## COMISSÃO JULGADORA

Professor Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa  
Universidade Estadual de Maringá (Presidente)

Professor Dr. Marcelo Augusto Batista  
Universidade Estadual de Maringá

Professor Dr. Vitor de Cinque Almeida  
Universidade Estadual de Maringá

Professor Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia  
Universidade Estadual de Londrina

Professora Dra. Cristine Elizabeth A. Carneiro  
Universidade Estadual de Londrina

Aprovada em: 18 de dezembro de 2013.

Local de defesa: Anfiteatro 1, Bloco J-45, *campus* da Universidade Estadual de Maringá



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a  
minha família e aos  
meus amigos.

## AGRADECIMENTO

A Deus por sempre me indicar os caminhos a seguir e por possibilitar que eu enfrente os desafios com saúde e coragem.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram nos estudos e na vida, especialmente meus pais Celso e Fátima, meu irmão Gabriel, minha esposa Flavia e seus pais Airton e Natalina.

Ao orientador e mestre Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa pelos conhecimentos transmitidos.

À Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade de realizar um sonho.

À coorientadora Sabine Goldberg pela paciência e conhecimentos.

Ao amigo e professor Dr. Ivan Granemann de Souza Junior.

Aos amigos de laboratório Alini, Filipe, Rodolfo, Patrícia, Camila, César, Marcelo, Eduardo e Frederico.

Aos funcionários do Departamento de Agronomia Silvia, Roberto Carlos, Reinaldo, Anderson e Érika.

Aos professores do Departamento de Agronomia pela contribuição para a formação.

Aos funcionários do USDA-Salinity Laboratory - CA Patrick, Pangki, Carmen, Suarez, Kevin, Elia, Andrew e Bao.

Aos amigos de trabalho.

Ao CNPq e à CAPES pelas bolsas de iniciação científica, mestrado e doutorado.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP pelo fornecimento de equipamento para as análises de difração de raios-X e análise térmica.

## CAPÍTULO 1

Adsorção de fósforo e chumbo em ferrihidritas-2 linhas coprecipitadas com Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)

# Adsorção de fósforo e chumbo em ferrihidritas-2 linhas coprecipitadas com Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)

## 1.1 RESUMO GERAL

Este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar as alterações de propriedades químicas e mineralógicas de ferrihidrita coprecipitadas com metais e seu comportamento quanto a adsorção de fósforo e chumbo. Para tanto, foram sintetizadas amostras de ferrihidrita pura (F0) e coprecipitadas com duas concentrações dos metais Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III). No capítulo 1, é apresentada uma introdução geral sobre o tema em estudo. Depois, no capítulo 2, estão os dados obtidos durante a síntese e caracterização dos minerais. Em seguida, nos capítulos 3 e 4, são apresentados os resultados dos experimentos de adsorção de fósforo e chumbo, respectivamente. As alterações na estrutura das ferrihidritas foram estudadas por análise térmica e de difração de raios-X. Foram realizados experimentos de adsorção de fósforo e chumbo variando pH, força iônica e concentração inicial de fósforo. Aos dados de adsorção, foram ajustados modelos de adsorção empíricos (Langmuir e Freundlich) e químicos (Modelo da capacitância constante - MCC e modelo da tripla camada difusa modificado - TLM). Foi possível coprecipitar ferrihidritas com cátions substituindo o Fe em concentrações que variaram de 0,3 a 11 mol%. A ordem crescente de substituição do Fe pelos cátions para a menor concentração de metais foi: F6,4Ni > F5,3Al > F4,2Zn > F3,9Cr > F0,3Pb. Para as amostras que receberam maior concentração de metais, a ordem se modificou para F11Al > F9,8Zn > F8,4Ni > F7,6Cr > F0,9Pb. A capacidade dos metais substituírem o Fe foi determinada pelo raio iônico e solubilidade dos metais. As amostras F0,3Pb e F0,9Pb apresentaram posição dos reflexos em valores menores e menor cristalinidade. As análises de calorimetria diferencial de varredura mostraram temperatura de evolução da ferrihidrita para hematita de 371°C na amostra F0, sendo que, para todas as outras, foi maior do que 449°C. A amostra que apresentou maior adsorção de fósforo independente da concentração inicial foi a F0,9Pb e a que apresentou menor foi a F0. Estas amostras também foram a que menor e maior quantidade de fósforo desorveram. Os experimentos de adsorção de fósforo variando o pH mostraram comportamento semelhante para todas as amostras de ferrihidrita, sendo que houve diferença muito pequena entre a menor e a maior força iônica. O MCC ajustou os dados de adsorção de P variando o pH, sendo melhor para a maior força iônica. As reações de formação de complexos monodentados foram as selecionadas nesse modelo. O TLM não ajustou os dados de adsorção de fósforo. A adsorção de chumbo foi máxima em valores de pH acima de 5,5. O MCC ajustou os dados de adsorção com a utilização de somente um complexo de

esfera interna bidentado. O TLM apresentou um erro menor, provavelmente porque foi possível o ajuste com um maior número de espécies (1 bidentada, 1 monodentada e 1 complexo de esfera externa). A coprecipitação da ferrihidrita com os diferentes metais não afetou o ajuste dos modelos químicos à adsorção de chumbo, se comparados à ferrihidrita pura, exceto às amostras F0,3Pb e F0,9Pb.

**Palavras-chave:** Modelos de complexação de superfície. Modelo da capacitância constante. Modelo da tripla camada modificado. Adsorção de fósforo. Adsorção de chumbo. Ferrihidritas sintéticas.

## Phosphorus and lead adsorption on 2-line ferrihydrites coprecipitated with Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)

### 1.2 GENERAL ABSTRACT

This work was carried out to study the changes on chemical and mineralogical properties of ferrihydrites coprecipitated with metals and their phosphorus and lead adsorption behavior. For this purpose, samples of pure (F0) and two metal concentration (Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) and Al(III)) were synthesized. A general introduction to the topic under study is presented in Chapter 1. Then, in Chapter 2, the data obtained during the synthesis and characterization of minerals. Moreover, in Chapters 3 and 4 the results of the adsorption and modeling experiments are presented for phosphorus and lead, respectively. Changes in ferrihydrite structure were studied by thermal analysis and X-ray diffraction. Phosphorus and lead sorption experiments with varying pH, ionic strength and initial concentration of phosphorus were performed. Empirical (Langmuir and Freundlich) and surface complexation models (Constant Capacitance Model – MCC and modified Triple Layer Model - TLM) were adjusted to data. Ferrihydrites were coprecipitate with cations and metal concentrations ranged from 0.3 to 11 mol%. The order of increasing metal content in the lower initial metal content was: F6,4Ni > F5,3Al > F4,2Zn > F3,9Cr > F0,3Pb. For samples with higher initial metal content the order changed to: F11Al > F9,8Zn > F8,4Ni > F7,6Cr > F0,9Pb. The ability of metals to substitute Fe was determined by their ionic radius and solubility. Lead coprecipitated samples presented lower position of reflexes and lower crystallinity values by X-rays analysis. Differential scanning calorimetry showed the evolution of ferrihydrite to hematite at 371°C for F0, and for all other was greater than 449°C. The sample that showed the highest phosphorus adsorption capacity was F0,9Pb and the lowest F0. These minerals desorbed also the smaller and larger amount of phosphorus. The sorption experiments varying the pH showed similar behavior for all ferrihydrite samples. The MCC adjusted to phosphorus adsorption data varying the pH and ionic strength, being better for the highest ionic strength. The monodentate complexes were selected in this model. The TLM did not fit to phosphorus adsorption data. Lead adsorption was higher at pH values above 5.5. MCC fit to the data using only one inner sphere bidentate complex. TLM presented a better fit, probably because it was possible to fit a larger number of species (1 bidentate, 1 monodentate 1 and 1 outer sphere complex). Coprecipitation of ferrihydrite with different metals did not affect the fit of the surface complexation models, except to lead ferrihydrites that interfere at lead adsorption experiments.

**Keywords:** Surface complexation modeling. Constant capacitance model. Modified triple layer model. Phosphorus adsorption. Lead adsorption. Synthetic ferrihydrites.

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

Não consta

### CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 Determinação do pH em cada receita e na mistura das receitas de ferrihidrita .....	28
Tabela 2.2 Massa de reagente utilizada na síntese em cada receita de ferrihidrita .....	29
Tabela 2.3 Valores de pH ao final da síntese, antes da primeira e após a última lavagem das ferrihidritas .....	32
Tabela 2.4 Complexos formados durante a síntese, suas respectivas constantes de solubilidade, solubilidade na faixa de pH do presente trabalho e raio iônico dos elementos ..	33
Tabela 2.5 Fórmula química, teor de ferro e elementos substituintes calculados e determinados para as amostras de ferrihidrita .....	39
Tabela 2.6 Parâmetros da análise do difratogramas de raios-X obtidos para a ferrihidrita pura e ferrihidritas substituídas.....	41
Tabela 2.7 Área superficial específica externa (ASE) das amostras de ferrihidrita pura e coprecipitadas .....	43
Tabela 2.8 Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as amostras de ferrihidrita.....	46
Tabela 2.9 Análise termogravimétrica (TGA) para as amostras de ferrihidrita .....	48

### CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 Valor do pH no ponto de carga zero para as amostras de ferrihidrita pura e substituídas com metais, tratadas com três concentrações de fósforo.....	80
Tabela 3.2 Parâmetros estimados pelo ajuste dos modelos empíricos de adsorção de Langmuir e Freundlich .....	83
Tabela 3.3 Constantes de complexação de superfície obtidas pelo ajuste do modelo da capacitância constante aos dados de adsorção variando o pH e a força iônica da solução (utilizando área superficial determinada pelo método BET).....	87
Tabela 3.4 Constantes de complexação de superfície obtidas pelo ajuste do modelo da capacitância constante aos dados de adsorção variando o pH e a força iônica da solução (utilizando área superficial de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) .....	90

### CAPÍTULO 4



Tabela 4.1 Parâmetros estimados pelo ajuste dos modelos empíricos de adsorção Langmuir e Freundlich.....	119
Tabela 4.2 Constantes de complexação de superfície obtidas pelo ajuste do modelo da capacitância constante e tripla camada difusa modificado aos dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas antes e após o tratamento com fósforo, variando o pH e a força iônica da solução (utilizando os valores de adsorção até pH 12 e área superficial específica determinada pelo método BET) .....	127
Tabela 4.3 Constantes de complexação de superfície obtidas pelo ajuste do modelo da capacitância constante e tripla camada difusa modificado aos dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas antes e após o tratamento com fósforo, variando o pH e a força iônica da solução (utilizando os valores de adsorção até pH 6 e área superficial específica determinada pelo método BET) .....	128
Tabela 4.4 Constantes de complexação de superfície obtidas pelo ajuste do modelo da capacitância constante e tripla camada difusa modificado aos dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas antes e após o tratamento com fósforo, variando o pH e a força iônica da solução (utilizando os valores de adsorção até pH 6 e área superficial específica de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) .....	129
Tabela 4.5 Intervalos de confiança para o ajuste do modelo da capacitância constante aos dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas antes e após o tratamento com fósforo, variando o pH e a força iônica da solução (utilizando os valores de adsorção na faixa de pH de 2 a 12, ou 2 a 6, ou 2 a 6 e área superficial específica de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).....	130
Tabela 4.6 Intervalos de confiança para o ajuste do modelo da tripla camada difusa modificado aos dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas antes e após o tratamento com fósforo, variando o pH e a força iônica da solução (utilizando os valores de adsorção na faixa de pH de 2 a 12, ou 2 a 6, ou 2 a 6 e área superficial específica de $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) .....	131

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

Não consta

### CAPÍTULO 2

- Figura 2.1. Representação esquemática da estrutura de uma ferrihidrita-2 linhas ideal, vista em seu eixo c. Tetraedros de  $\text{FeO}_4$  cercados de octaedros de  $\text{FeO}_6$ . ..... 25
- Figura 2.2. Rotas de formação e transformação dos óxidos de ferro. .... 26
- Figura 2.3. Determinação do pH e do volume de água utilizado durante a lavagem das amostras de ferrihidrita pura e coprecipitadas com menor e maior concentração de Cr (A), Ni (B), Zn (C), Pb (D), Al (E) e todas juntas (F)..... 35
- Figura 2.4. Determinação do pH e da condutividade elétrica da solução sobreenadante das amostras de ferrihidrita pura e coprecipitadas com menor e maior concentração de Cr (A), Ni (B), Zn (C), Pb (D), Al (E) e todas juntas (F)..... 36
- Figura 2.5. Difração de raios-X das amostras coletadas durante a lavagem das ferrihidritas pura (F0) e coprecipitadas com menor e maior concentração de Al (F5Al e F10Al, respectivamente), após a 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> lavagens. .... 37
- Figura 2.6. Difração de raios-X das amostras de ferrihidrita pura e coprecipitadas com a menor (A) e maior (B) concentração de metais..... 40
- Figura 2.7. Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras de ferrihidrita pura e coprecipitadas com menor e maior concentração de Cr (A), Ni (B), Zn (C), Pb (D), Al (E) e todas juntas (F)..... 45
- Figura 2.8. Difração de raios-X das amostras de ferrihidritas tratadas a 25, 350 e 450°C. Hm = hematita; Fh = ferrihidrita. .... 47
- Figura 2.9. Perda de massa na análise termogravimétrica (TGA) das amostras de ferrihidrita pura e substituídas. .... 49

### CAPÍTULO 3

- Figura 3.1. Adsorção de fósforo nas ferrihidritas variando a concentração de fósforo na solução inicial com base em massa (A) ou em número de mols por área (B)..... 72
- Figura 3.2. Dessorção de fósforo nas ferrihidritas variando a concentração inicial de fósforo. .... 74

Figura 3.3. Dessorção de fósforo nas ferrihidritas variando a quantidade adsorvida, com base em massa (A) e em número de mols por área superficial (B). .....	75
Figura 3.4. Adsorção de fósforo nas ferrihidritas com força iônica de 0,015 (A) e 0,15 M NaCl (B), variando o pH. ....	77
Figura 3.5. Mobilidade eletroforética das ferrihidritas variando a concentração de fósforo na solução. ....	79
Figura 3.6. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas e pH da solução de equilíbrio (pH <sub>Ce</sub> ). ....	82
Figura 3.7. Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH. ....	86

#### **CAPÍTULO 4**

Figura 4.1. Adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a concentração de chumbo na solução inicial, com base em massa (A) e número de mols por área superficial (B). ....	112
Figura 4.2. Adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH. ....	113
Figura 4.3. Mobilidade eletroforética das ferrihidritas variando a concentração de chumbo na solução. ....	115
Figura 4.4. Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas. ....	118
Figura 4.5. Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH. ....	120
Figura 4.6. Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas tratadas com fósforo variando a força iônica e o pH. ....	121
Figura 4.7. Ajuste do modelo da tripla camada difusa (TLM) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH. ....	125
Figura 4.8. Ajuste do modelo da tripla camada difusa (TLM) para dados de adsorção de chumbo, nas ferrihidritas tratadas com fósforo variando a força iônica e o pH. ....	126

## LISTA DE ABREVIATURAS

Al <sup>3+</sup>	Alumínio (III)
Al <sub>d</sub>	Teor de alumínio extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
Al <sub>o</sub>	Teor de alumínio extraído com oxalato ácido de amônio
Al <sub>t</sub>	Teor de alumínio extraído com ataque sulfúrico
ASE	Área superficial específica externa
b	Constante de equilíbrio de Langmuir, geralmente ligada à energia de ligação
C	Capacitância (F m <sup>-2</sup> )
Ce	Concentração de adsorbato em solução após centrifugação
CMAP	Capacidade máxima de adsorção de fósforo
CMAPb	Capacidade máxima de adsorção de chumbo
Co	Cobalto
C <sub>p</sub>	Densidade da suspensão dos sólidos (g L <sup>-1</sup> )
Cr <sup>3+</sup>	Cromo (III)
Cr <sub>d</sub>	Teor de cromo extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
Cr <sub>o</sub>	Teor de cromo extraído com oxalato ácido de amônio
Cr <sub>t</sub>	Teor de cromo extraído com ataque sulfúrico
DCB	Ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
F	Constante de Faraday (C mol <sub>c</sub> <sup>-1</sup> )
F0	Ferrihidrita somente com ferro
F11Al	Ferrihidrita coprecipitada com maior concentração de Alumínio (III)
F7,6Cr	Ferrihidrita coprecipitada com maior concentração de Cromo (III)
F8,4Ni	Ferrihidrita coprecipitada com maior concentração de Níquel (II)
F0,9Pb	Ferrihidrita coprecipitada com maior concentração de Chumbo (II)
F9,8Zn	Ferrihidrita coprecipitada com maior concentração de Zinco (II)
F5,3Al	Ferrihidrita coprecipitada com menor concentração de Alumínio (III)
F3,9Cr	Ferrihidrita coprecipitada com menor concentração de Cromo (III)
F6,4Ni	Ferrihidrita coprecipitada com menor concentração de Níquel (II)
F0,3Pb	Ferrihidrita coprecipitada com menor concentração de Chumbo (II)

F4,2Zn	Ferrihidrita coprecipitada com menor concentração de Zinco (II)
Fe <sub>d</sub>	Teor de ferro extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
Fe <sub>o</sub>	Teor de ferro extraído com oxalato ácido de amônio
FeOH <sub>(s)</sub>	Sítios de superfície, todos os tipos de sítios são incluídos, inclusive de diferentes metais
Fe <sub>t</sub>	Teor de ferro extraído com ataque sulfúrico
GL	Graus de liberdade
Gt	Goethita
Hm	Hematita
Kf	Constante de Freundlich que varia com o adsorbente, o adsorbato e a temperatura
LMA	Largura a meia altura calculada de um reflexo no difratograma de raios-X
m	Massa do adsorbente na equação de Langmuir
MCC	Modelo da capacitância constante
n	Constante de Freundlich que varia com o adsorbente, o adsorbato e a temperatura
n.c.	Não convergiu no ajuste utilizando o FITEQL
n.s.	Não significativo a 5% de probabilidade
Ni <sup>2+</sup>	Níquel (II)
Ni <sub>d</sub>	Teor de níquel extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
Ni <sub>o</sub>	Teor de níquel extraído com oxalato ácido de amônio
Ni <sub>t</sub>	Teor de níquel extraído com ataque sulfúrico
OAA	Oxalato ácido de amônio
Óxidos de ferro	Oxihidróxidos de ferro
P	Fósforo
p	Probabilidade para ser significativo
Pb	Chumbo
Pb <sup>2+</sup>	Chumbo (II)
Pb <sub>d</sub>	Teor de chumbo extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
Pb <sub>o</sub>	Teor de chumbo extraído com oxalato ácido de amônio
Pb <sub>t</sub>	Teor de chumbo extraído com ataque sulfúrico
PCZ	Valor de pH no ponto de carga zero

pH	potencial hidrogeniônico
pH <sub>50</sub>	Valor de pH para que ocorra 50% da adsorção máxima
pHCe	pH da solução de equilíbrio após a centrifugação nos experimentos de adsorção
R	Constante molar de gás ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
r	Coefficiente de correlação de Pearson
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
S.I.	Substituição isomórfica
SQ	Soma de quadrados
T	Temperatura absoluta (K)
TGA	Análise termogravimétrica
TLM	Modelo da tripla camada difusa modificado
V <sub>y</sub>	Variância global
x	Massa do adsorbato na equação de Langmuir
XAS	Espectroscopia de absorção de raios-X
Zn <sup>2+</sup>	Zinco (II)
Zn <sub>d</sub>	Teor de zinco extraído com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio
Zn <sub>o</sub>	Teor de zinco extraído com oxalato ácido de amônio
Zn <sub>t</sub>	Teor de zinco extraído com ataque sulfúrico
σ	Carga de superfície ( $\text{mol}_c \text{L}^{-1}$ )
σ <sub>H</sub>	Carga líquida protônica
σ <sub>is</sub>	Carga resultante da formação de complexos de superfície de esfera interna
σ <sub>o</sub>	Carga da camada no modelo da tripla camada difusa modificado
σ <sub>os</sub>	Carga resultante da formação de complexos de superfície de esfera externa
σ <sub>β</sub>	Carga da camada β no modelo da tripla camada difusa modificado
Ψ	Potencial de superfície

## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTO .....	vi
CAPÍTULO 1 .....	1
1.1 RESUMO GERAL .....	2
1.2 GENERAL ABSTRACT .....	4
LISTA DE TABELAS .....	6
LISTA DE FIGURAS .....	8
LISTA DE ABREVIATURAS.....	10
1.2 INTRODUÇÃO GERAL.....	17
CAPÍTULO 2 .....	20
2.1 RESUMO.....	21
2.2 ABSTRACT.....	23
2.3 INTRODUÇÃO .....	24
2.4 MATERIAL E MÉTODOS .....	27
2.4.1 Síntese das ferrihidritas .....	27
2.4.2 pH e condutividade elétrica e difração de raios-X durante a síntese e lavagem dos minerais sintéticos.....	28
2.4.3 Teores totais, relação de raios iônicos e fator de tolerância de Goldschmidt para o ferro e elementos coprecipitados.....	29
2.4.4 Análise térmica.....	30
2.4.5 Tratamento térmico em mufla .....	30
2.4.6 Difração de raios-X .....	31
2.4.7 Área superficial específica (BET).....	31
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31

2.5.1 pH e condutividade elétrica e difração de raios-X durante a síntese e lavagem dos minerais sintéticos.....	31
2.5.2 Teores totais de ferro e elementos coprecipitados .....	38
2.5.5 Difração de raios-X .....	39
2.5.6 Área superficial específica (BET) .....	42
2.5.7 Análise térmica.....	43
2.5.7.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	43
2.5.7.2 Tratamento térmico em mufla .....	46
2.5.7.3 Análises termogravimétrica (TGA).....	48
2.6 CONCLUSÕES .....	49
2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	51
CAPÍTULO 3 .....	54
3.1 RESUMO.....	55
3.2 ABSTRACT.....	57
3.3 INTRODUÇÃO .....	58
3.4 MATERIAL E MÉTODOS .....	62
3.4.1 Síntese das ferrihidritas .....	62
3.4.2 Adsorção de fósforo variando a concentração da solução inicial .....	62
3.4.3 Dessorção de fósforo variando a concentração da solução inicial .....	62
3.4.4 Adsorção de fósforo variando o pH e a força iônica.....	63
3.4.5 Mobilidade eletroforética .....	63
3.4.6 Modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich).....	63
3.4.7 Modelos químicos de adsorção .....	64
3.4.7.1 Modelo da capacitância constante.....	64
3.4.7.2 Modelo da tripla camada difusa modificado .....	68
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
3.5.1 Adsorção de fósforo variando a concentração na solução inicial .....	71



3.5.2 Dessorção de fósforo variando a concentração na solução inicial .....	73
3.5.3 Adsorção de fósforo variando o pH e a força iônica.....	76
3.5.4 Mobilidade eletroforética .....	78
3.5.5 Modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich).....	80
3.5.6. Modelos químicos de adsorção .....	85
3.5.6.1 Modelo da capacitância constante.....	85
3.5.6.2 Modelo da tripla camada difusa modificado - TLM .....	91
3.6 CONCLUSÕES .....	91
3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	92
CAPÍTULO 4 .....	95
4.1 RESUMO.....	96
4.2 ABSTRACT.....	98
4.3 INTRODUÇÃO .....	100
4.4 MATERIAL E MÉTODOS .....	103
4.4.1 Síntese das ferrihidritas .....	103
4.4.2 Tratamento das amostras de ferrihidrita com fósforo .....	103
4.4.3 Adsorção de chumbo variando a concentração inicial .....	103
4.4.4 Adsorção de chumbo variando o pH e a força iônica .....	104
4.4.5 Mobilidade eletroforética .....	104
4.4.6 Modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich).....	104
4.4.7 Modelos químicos de adsorção .....	104
4.4.7.1 Modelo da capacitância constante.....	105
4.4.7.2 Modelo da tripla camada difusa modificado .....	108
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	110
4.5.1 Adsorção de chumbo variando a concentração inicial .....	110
4.5.2 Adsorção de chumbo variando o pH e a força iônica em amostras tratadas e não tratadas com fósforo .....	111

4.5.3 Mobilidade eletroforética .....	114
4.5.4 Modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich).....	116
4.5.5 Modelos químicos de adsorção .....	117
4.5.5.1 Modelo da capacitância constante.....	117
4.5.5.2 Modelo da tripla camada difusa modificado .....	123
4.6 CONCLUSÕES .....	132
4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	132
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	136
ANEXO A - Difração de raios-X das amostras coletadas durante a lavagem das ferrihidritas, após a 1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> , 3 <sup>a</sup> , 4 <sup>a</sup> e 5 <sup>a</sup> lavagens.....	137
ANEXO B - Difração de raios-X das amostras de ferrihidritas tratadas a 25, 350 e 450°C. .	138
ANEXO C - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas e pH da solução de equilíbrio (pHCe).....	139
ANEXO D - Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH.....	140
ANEXO E - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas.....	141
ANEXO F - Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH.....	142
ANEXO G - Ajuste do modelo da tripla camada difusa modificado (TLM) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH.....	143
ANEXO H - Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas tratadas com fósforo variando a força iônica e o pH.....	144
ANEXO I - Ajuste do modelo da tripla camada difusa modificado (TLM) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas tratadas com fósforo variando a força iônica e o pH..	145

## 1.2 INTRODUÇÃO GERAL

Nos últimos 100 anos, a atividade humana tem gerado uma série de resíduos contendo chumbo. O chumbo é um metal pesado que, ao ser ingerido, pode afetar o cérebro e o sistema nervoso central. A disponibilidade de chumbo no solo pode ser controlada por sua mineralogia. Solos mais oxídicos apresentam maior capacidade de adsorção de chumbo. Além do chumbo, estes solos apresentam grande interação com o fósforo, que, além de ser nutriente, pode ser também poluente. Geralmente, os óxidos de ferro mais representativos são: hematita, goethita e maghemita. Apesar de ferrihidrita não estar presente em quantidades apreciáveis no solo é um mineral importante, pois pode ser precursor dos outros óxidos de ferro mais cristalinos nesses solos. A ferrihidrita apresenta solubilidade maior do que a de outros óxidos de ferro e, além disso, tem maior área superficial específica e maior capacidade de adsorção de elementos nutrientes (P, Mo) ou poluentes (Pb, Cd e Cu). Com isso, a ferrihidrita assume papel importante no controle da atividade de elementos como o chumbo e o fósforo em ambientes naturais.

Os óxidos de ferro naturais apresentam substituição isomórfica do ferro por outros elementos, geralmente metais de transição ou representativos. Esses elementos podem substituir o ferro no processo de formação desses óxidos se estiverem em solução. Uma das maneiras de se estudar o comportamento desses minerais e da substituição isomórficas neles é a síntese em laboratório. Vários trabalhos têm sido realizados de modo a estudar o comportamento químico da ferrihidrita em laboratório. A ferrihidrita tem uma estrutura pobremente cristalina que ainda é tema de debate por também apresentar reduzido tamanho de cristalito.

A substituição isomórfica do ferro por outros metais de transição e representativos na estrutura da ferrihidrita não foi confirmada diretamente. Porém, existem diversas evidências indiretas da ocorrência desse fenômeno, entre eles: o aumento da estabilidade da ferrihidrita; maior resistência à dissolução redutiva; aumento da temperatura e do tempo necessário para se cristalizar em outros minerais como hematita e goethita.

Os diferentes atributos químicos e mineralógicos dos minerais são fundamentais para definir o seu comportamento, por exemplo, quanto à adsorção de íons. Óxidos de ferro mais cristalinos, por exemplo, têm sua capacidade em adsorver íons aumentada com a substituição isomórfica, sendo que este comportamento pode variar com a área superficial específica, o pH e a força iônica da solução.

Como o comportamento dos sorbentes e sorbatos pode afetar a disponibilidade e consequentemente a poluição de solos, águas ou contaminação de seres vivos, é importante a obtenção de modelos matemáticos que se ajustem a esses dados. Modelos empíricos (Langmuir e Freundlich, por exemplo) podem descrever a adsorção em condições controladas, com temperatura, pH e força iônica constante; entretanto, modelos químicos (modelo da capacitância constante – MCC e modelo da tripla camada modificado – TLM) são necessários para se considerar o sistema químico envolvido.

No ajuste de modelos químicos às reações de superfície, as constantes de complexação das reações que ocorrem podem ser otimizadas com a utilização de programas computacionais (como o FITEQL).

Diversas evidências espectroscópicas têm mostrado a ocorrência de complexos de superfície de esfera interna tanto para o fósforo quanto para o chumbo na superfície de ferrihidritas. A determinação de espécies monodentadas, bidentadas ou as duas concomitantemente depende das condições experimentais e de ajuste dos modelos. Geralmente, a dominância de uma espécie sobre a outra está associada aos valores de pH, que vai afetar as constantes de complexação para determinada espécie.

A coprecipitação da ferrihidrita com outros metais também é um fenômeno que pode modificar as constantes de complexação de superfície. Neste sentido, embora existam diversos estudos do mecanismo de adsorção de fósforo e chumbo em ferrihidrita, ainda há uma lacuna de trabalhos a serem realizados no sentido de estudar a adsorção desses elementos em ferrihidritas coprecipitadas com metais e tratadas com fósforo, especialmente a modelagem do comportamento sortivo destes minerais em diferentes condições de pH, concentração inicial e força iônica da solução. Principalmente porque o comportamento de óxidos de ferro menos cristalinos pode ser diferente dos mais cristalinos. Haja vista que, no caso de óxidos de ferro que apresentam cristalinidade maior - como a goethita, hematita e maghemita - a substituição isomórfica do ferro por elementos com menor raio iônico pode aumentar a área superficial específica e reduzir a cristalinidade. O efeito disso pode ser um aumento de sua capacidade em adsorver chumbo. No caso da ferrihidrita, que já apresenta baixa cristalinidade e elevada área superficial específica, o efeito pode não ser significativo. Por apresentar um efeito diferente e poucos estudos o efeito da coprecipitação de metais com ferrihidrita em suas propriedades mineralógicas e químicas carece de estudo.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da coprecipitação de metais (Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)) em atributos químicos e mineralógicos e na adsorção de fósforo e chumbo em diferentes concentrações destes elementos, valores de pH e forças

iônicas, ajustando modelos empíricos (Langmuir e Freundlich) e químicos (Modelo da Capacitância Constante e Modelo de Tripla Camada Difusa modificado) aos dados.

## CAPÍTULO 2

Efeito da coprecipitação de Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III) em atributos químicos e mineralógicos da ferrihidrita-2 linhas

## Efeito da coprecipitação de Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III) em atributos químicos e mineralógicos da ferrihidrita-2 linhas

### 2.1 RESUMO

A coprecipitação da ferrihidrita com metais de transição ou representativos pode afetar as suas propriedades químicas e mineralógicas. Ainda não existem evidências diretas da substituição isomórfica do ferro por outros cátions na estrutura da ferrihidrita. Entretanto, existem alterações em suas propriedades que sugerem a ligação covalente destes metais em sua estrutura. Com o objetivo de estudar o comportamento de ferrihidrita coprecipitada com metais, foram sintetizadas amostra pura (F0) e coprecipitadas com duas concentrações (5 e 10 mol%) dos metais Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III). As concentrações obtidas para cada metal diferiram da inicial, sendo cada ferrihidrita representada pela letra F seguida da concentração (em mol%) e do símbolo do metal: F3,9Cr, F7,6Cr, F4,2Zn, F9,8Zn, F6,4Ni, F8,4Ni, F0,3Pb, F0,9Pb, F5,3Al e F11Al. Durante a síntese e a lavagem dos sais, os valores de pH, condutividade elétrica e os padrões de difração de raios-X foram monitorados. Após a síntese, as amostras foram dissolvidas em extratores diferentes, para determinação dos teores totais, livres e pobremente cristalinos do ferro e dos metais. Foi realizado também um estudo da evolução térmica destas amostras com a utilização de calorimetria diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e tratamento em mufla. As amostras mostraram diferentes comportamentos no controle do pH da solução de síntese e lavagem. Amostras com metais de maior constante de solubilidade (F0,3Pb e F0,9Pb) apresentaram um pH da solução sobrenadante menor por demorar mais para precipitar. Este fato também esteve associado ao raio iônico dos metais. Logo após a síntese e durante todo o processo de lavagem, as amostras apresentaram padrões de difração semelhantes. Não foi possível identificar diferenças entre as amostras por difração de raios-X, exceto para as amostras F0,3Pb e F0,9Pb que apresentaram posição dos reflexos em valores menores e menor cristalinidade. As amostras também não apresentaram relação clara entre o metal precipitado e a área superficial específica. A amostra com maior área superficial específica (ASE) foi F0 que apresentou  $152 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A ASE das amostras deste trabalho foi muito inferior às determinadas por outros autores, provavelmente porque durante a determinação, no método BET, a adsorção de  $\text{N}_2$  pode desidratar e agregar a amostra. A temperatura de evolução térmica das amostras submetidas ao aquecimento foi o maior indicativo de que as amostras coprecipitadas apresentam uma estrutura mais estável do que a pura. As análises de DSC mostraram a evolução da ferrihidrita para hematita em temperaturas diferentes para as diferentes amostras. A amostra F0 apresentou menor

temperatura de evolução (371°C). Todas as outras amostras apresentaram temperatura de evolução acima de 449°C. As amostras coprecipitadas com menor concentração de metais apresentaram temperatura de evolução menor. Este resultado foi confirmado pelo tratamento das amostras em mufla, sendo que as amostras com maior concentração de metais evoluíram para uma forma de hematita menos cristalina. Os resultados permitem concluir que a ferrihidrita coprecipitada com esses metais apresenta estrutura mais estável, sendo transformada em hematita em temperaturas maiores para todas as amostras coprecipitadas, sintetizadas neste trabalho. Além disso, o comportamento químico deste mineral durante a síntese e lavagem depende das características e da concentração do metal adicionado.

**Palavras-chave:** Difractometria de raios-X. Calorimetria diferencial. Análise termogravimétrica.



## Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III) coprecipitation effect on chemical and physical properties of 2-line ferrihydrites

### 2.2 ABSTRACT

Ferrihydrite-metal coprecipitation can affect its chemical and mineralogical properties. There are no direct evidences of isomorphic substitution of iron by other cations in the structure of ferrihydrite. However, there are changes in their properties which lead to covalent bonding of these metals to its structure. This work was carried out to study the changes on chemical and mineralogical properties of ferrihydrites coprecipitated with metals. For this purpose, samples of pure (F0) and two metal concentration (5 and 10 mol% of Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) and Al(III)) were synthesized. Changes in ferrihydrite structure were studied by thermal analysis and X-ray diffraction. Ferrihydrites were coprecipitate with cations and metal concentrations ranged from 0.3 to 11 mol%. The order of increasing metal content in the lower initial metal content was: F6,4Ni > F5,3Al > F4,2Zn > F3,9Cr > F0,3Pb. For samples with higher initial metal content the order changed to: F11Al > F9,8Zn > F8,4Ni > F7,6Cr > F0,9Pb. The ability of metals to substitute Fe was determined by their ionic radius and solubility. Lead coprecipitated samples presented lower position of reflexes and lower crystallinity values by X-rays analysis. Differential scanning calorimetry showed the evolution of ferrihydrite to hematite at 371°C for F0, and for all other was greater than 449°C. The results indicate that coprecipitated ferrihydrites presents stronger structure, being transformed into hematite at higher temperatures for all samples synthesized in this work. Furthermore, the chemical behavior of the mineral during the synthesis and washing depends on the characteristics and concentration of the metal.

**Keywords:** X-ray diffraction. Differential calorimetry. Thermogravimetric analysis. Synthetic ferrihydrites.

## 2.3 INTRODUÇÃO

Ferrihidrita é um hidróxido de ferro pobremente cristalino que no passado já foi considerado amorfo (CHUKHROV et al., 1972). Este mineral está presente em maiores concentrações em frentes de intemperismos ou em condições onde existem reações de redução do ferro presente no solo seguida de rápida oxidação (SCHWERTMANN & CORNELL, 1991). Conforme Schwertmann & Cornell (1991) a oxidação pode ocorrer por uma via inorgânica ou ser intermediada por micro-organismos. A síntese de ferrihidrita em laboratório auxilia no estudo de suas propriedades e comportamento no solo. A principal forma de síntese é a rápida neutralização de nitrato férrico com hidróxido de potássio, apesar de existirem outros métodos (SCHWERTMANN & CORNELL, 1991).

Existem basicamente dois tipos de hidróxidos de ferro denominados ferrihidrita, 2 linhas e 6 linhas. Estas ferrihidritas apresentam atributos diferentes como cristalinidade, área superficial específica, susceptibilidade magnética, diâmetro dos cristais e comportamento térmico (EGGLETON & FITZPATRICK, 1988). Embora apresentem diferentes características gerais, o padrão de difração de raios-X é o atributo utilizado para separar os dois tipos de ferrihidrita. A denominada ferrihidrita -6' resulta em um padrão de difração com seis posições centrais e com vários reflexos nessas posições. Estes reflexos aparecem com distâncias planares entre 0,256 e 0,148 nm e com ampla largura a meia altura. A ferrihidrita-2 linhas também apresenta vários reflexos, mas com apenas duas posições centrais 0,254 e 0,150 nm (EGGLETON & FITZPATRICK, 1988; SCHWERTMANN & CORNELL, 1991). A ferrihidrita sintetizada e utilizada neste estudo é a 2 linhas ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) por apresentar maior ocorrência em condições naturais e menor cristalinidade (SCHWERTMANN & CORNELL, 1991), denominada no trabalho como ferrihidrita.

Embora já tenhamos técnicas avançadas para elucidar estruturas como a absorção e a difração de raios-X em alta energia, a estrutura da ferrihidrita é tema de debate há diversos anos e continua sendo atualmente (COMBES et al., 1989, 1990; MANCEAU et al., 1990; DRITS et al., 1993; MANCEAU, 2009, 2011; MAILLOT et al., 2011). Os trabalhos mais recentes a respeito da estrutura da ferrihidrita propõem uma única fase pobremente cristalina (MICHEL et al., 2007; MICHEL et al., 2010; MANCEAU, 2011). Michel et al. (2007) propõem uma estrutura com aproximadamente 20% de ferro em sítios tetraedrais ( $\text{FeO}_4$ ) e 80% em octaedrais ( $\text{FeO}_6$ ), apresentada na Figura 2.1.

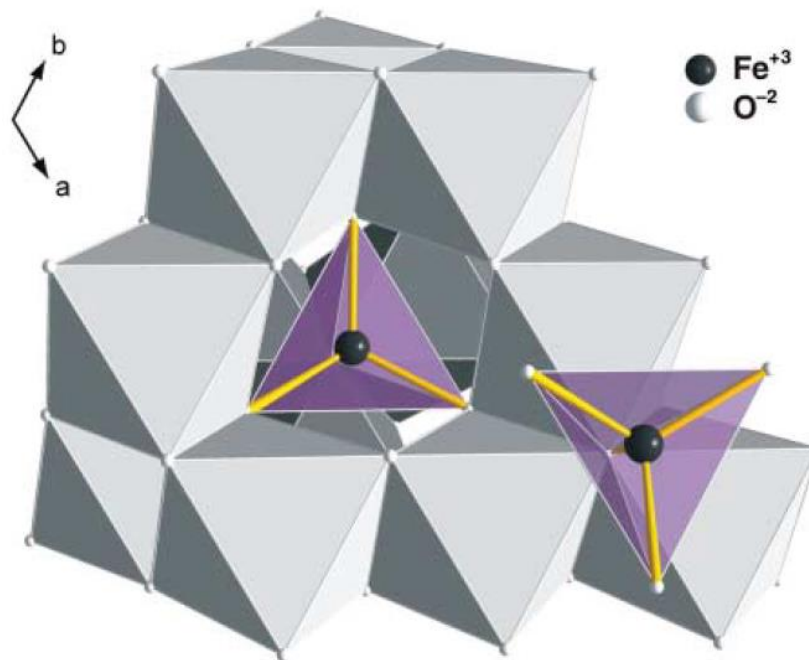


Figura 2.1 Representação esquemática da estrutura de uma ferrihidrita-2 linhas ideal, vista em seu eixo c. Tetraedros de  $\text{FeO}_4$  cercados de octaedros de  $\text{FeO}_6$ .

Fonte: Michel et al. (2007).

A reação de oxidação do ferro para a formação da ferrihidrita, natural e sintética, é rápida e, por isso, resulta em um material com baixa cristalinidade, reduzido tamanho de partícula e elevada área superficial (EGGLETON & FITZPATRICK, 1988). O tamanho do cristalito (geralmente  $< 10\text{nm}$ ) é associado à dificuldade em se determinar com maior precisão e concordância à estrutura da ferrihidrita (MICHEL et al., 2007). Em ambientes naturais, outros elementos químicos podem estar presentes durante a precipitação desse mineral, que pode resultar na substituição isomórfica do Fe (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Com a substituição isomórfica fica mais complicada a definição da estrutura, pelos diferentes raios iônicos dos elementos e as diferentes estruturas resultantes.

Apesar de ser comum encontrar ferrihidrita natural ou sintética tendo em sua composição química metais, a incorporação desses metais ainda não foi provada diretamente. A dificuldade em se comprovar a incorporação de metais na estrutura da ferrihidrita também está relacionada ao reduzido tamanho do cristalito e cristalinidade (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Embora não exista evidência direta da substituição isomórfica, diversos trabalhos têm demonstrado evidências indiretas desta incorporação (GIOVANOLI & CORNELL, 1992; FORD et al. 1999). A coprecipitação de ferrihidrita com metais,

especialmente metais de transição (Mn, Co, Ni e Cu), aumenta a estabilidade de ferrihidritas (GIOVANOLI & CORNELL, 1992; FORD et al. 1999).

A ferrihidrita também é importante em ambientes naturais por ser precursora de óxidos de ferro mais cristalinos (Figura 2.2). Ela pode dar origem à goethita a partir de dissolução e re-cristalização ou à hematita pela desidratação, agregação e re-organização da estrutura (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). A formação de goethita, a partir de ferrihidrita, foi inibida pela presença de oxianions que forma complexo de superfície de esfera interna (BIBER et al., 1994, BONDIETTI et al., 1993; MASUE-SLOWEY et al., 2011) ou pela coprecipitação com metais (GIOVANOLI & CORNELL, 1992; FORD et al., 1999). Nestas duas condições, a ferrihidrita apresentou aumento de estabilidade e diminuição da dissolução. Este comportamento tem sido atribuído às ligações covalentes formadas entre os elementos adsorvidos ou coprecitados e o mineral (GIOVANOLI & CORNELL, 1992; BONDIETTI et al., 1993; FORD et al., 1999; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).



Figura 2.2 Rotas de formação e transformação dos óxidos de ferro.

Fonte: Costa, et al., (2009).

Além de afetar a estrutura e a estabilidade das ferrihidritas, a substituição isomórfica do Fe na ferrihidrita pode afetar atributos, como tamanho do cristalito, morfologia, área superficial específica, reatividade de superfície, solubilidade, taxa de dissolução ácida e

redutiva (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003) e padrões de difração de raios-X (CISMASU et al., 2012).

Schwertmann et al. (2000) trabalhando com ferrihidritas, encontraram que, após 16 anos a 25°C em uma faixa de pH entre 4 e 7, das amostras substituídas com Al, somente uma pequena fração foi transformada em hematita, enquanto que a maior parte das amostras sem substituição foram transformadas em goethita. Chadwick et al. (1986) também observaram comportamento semelhante, ferrihidritas puras se transformaram em hematita após 2h de tratamento a 350°C ao mesmo tempo em que as substituídas com 16 mol% de Al foram estáveis a 500°C.

A influência da adsorção e da coprecipitação de elementos químicos em ferrihidrita tem sido muito estudada devido a sua importância para o controle da disponibilidade de nutrientes, elementos traço e poluentes em sistemas aquáticos e solos. Como o alumínio é um dos principais cátions presentes em sistemas naturais e que pode coprecipitar com a ferrihidrita, muitos trabalhos têm explorado as alterações do comportamento químico e mineralógico de ferrihidritas substituídas com este elemento (CHADWICK et al., 1986; SCHWERTMANN et al., 2000; MASSUE et al., 2007; MASUE-SLOWEY et al., 2011; CISMASU et al., 2012). Embora existam alguns trabalhos explorando a coprecipitação de ferrihidritas com outros cátions (GIOVANOLI & CORNELL, 1992; FORD et al., 1999; KUKKADAPU et al., 2004), ainda são necessários estudos envolvendo as alterações de seus atributos químicos e mineralógicos pela coprecipitação com metais de transição e representativos. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da coprecipitação de ferrihidrita com metais de transição e representativos (com menor e maior concentração de Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)) nos seus atributos químicos e mineralógicos.

## 2.4 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.4.1 Síntese das ferrihidritas

A ferrihidrita foi sintetizada com base na metodologia proposta por Schwertmann e Cornell (2000), com modificações pela adição dos metais a serem coprecipitados. As sínteses foram realizadas em 5 receitas e misturadas em balde de 20L logo após o término da reação. Foram dissolvidos 80g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em 1000 mL de água destilada e deionizada. Depois foram adicionados 660 mL de solução de KOH 1 mol L<sup>-1</sup> com o intuito de elevar o pH para a faixa de 7 a 8 (Tabela 2.1). Os últimos 50 mL foram adicionados aos poucos com

constante checagem do pH. A mistura foi mantida sob agitação magnética constante e vigorosa durante toda a reação. Quando atingida a faixa de pH desejada, um tempo de equilíbrio de 15 minutos foi respeitado com possíveis ajustes no pH. Após a síntese, as 5 receitas foram colocadas em frasco de polietileno de 20 L, onde as amostras foram lavadas. Em cada lavagem, foi medido o pH, a condutividade elétrica e coletado parte da amostra para difração de raios-X. A mistura foi lavada até atingir condutividade elétrica menor do que  $100 \mu\text{S m}^{-1}$ . Depois disso, a amostra foi congelada em freezer para reduzir o volume e o excesso de água foi retirado. A amostra foi novamente congelada com nitrogênio líquido, liofilizada e armazenada em frascos de polietileno.

A síntese de ferrihidrita com substituição isomórfica seguiu a mesma metodologia da de ferrihidrita pura. Os tratamentos foram feitos substituindo o sal  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , na proporção de 5 e 10 mol% (menor e maior concentração, respectivamente), por nitratos de Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III) todos padrão P.A. (F5Cr, F10Cr, F5Zn, F10Zn, F5Ni, F10Ni, F5Pb, F10Pb, F5Al e F10Al, respectivamente) (Tabela 2.2).

Tabela 2.1 Determinação do pH em cada receita e na mistura das receitas de ferrihidrita

Tratamento	Receita					Mistura
	1	2	3	4	5	
<b>F0</b>	7,30	7,47	7,39	7,29	7,51	7,45
<b>F5Cr</b>	7,29	7,30	8,00	7,33	7,95	7,81
<b>F10Cr</b>	7,07	7,16	7,95	7,30	7,15	7,25
<b>F5Zn</b>	7,17	7,31	7,16	7,50	7,45	7,19
<b>F10Zn</b>	7,70	7,95	7,52	7,95	7,30	7,40
<b>F5Ni</b>	7,33	7,62	7,62	7,95	7,30	7,35
<b>F10Ni</b>	7,25	7,35	7,20	7,24	7,18	7,36
<b>F5Pb</b>	7,05	7,70	7,93	7,60	7,20	7,15
<b>F10Pb</b>	7,15	7,71	7,15	7,34	7,95	7,30
<b>F5Al</b>	7,30	7,30	8,05	7,03	7,13	7,40
<b>F10Al</b>	7,79	7,18	7,05	8,37	7,19	7,60

#### 2.4.2 pH e condutividade elétrica e difração de raios-X durante a síntese e lavagem dos minerais sintéticos.

Durante o processo de síntese e lavagem, houve o monitoramento dos valores de pH e da condutividade elétrica da solução sobrenadante. A medida dos valores de pH e da condutividade elétrica foi realizada logo após a adição de água destilada e deionizada utilizada para retirar o excesso de sal do material sintetizado. Logo após o término da síntese e a cada lavagem, também foram coletadas alíquotas da solução contendo o material (20 mL).

Estas alíquotas foram lavadas rapidamente em tubos de centrífuga, congeladas com nitrogênio líquido, liofilizadas e analisadas por difração de raios-X.

Tabela 2.2 Massa de reagente utilizada na síntese em cada receita de ferrihidrita

Tratamento	Sal de ferro	Massa (g)	Sal do elemento substituinte	Massa (g)
<b>F0</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	80	puro	puro
<b>F5Cr</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	76	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	3,96
<b>F10Cr</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	72	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	7,92
<b>F5Zn</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	76	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,95
<b>F10Zn</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	72	Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	5,89
<b>F5Ni</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	76	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,88
<b>F10Ni</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	72	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	5,76
<b>F5Pb</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	76	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,28
<b>F10Pb</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	72	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,56
<b>F5Al</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	76	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	3,71
<b>F10Al</b>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	72	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	7,43

#### 2.4.3 Teores totais, relação de raios iônicos e fator de tolerância de Goldschmidt para o ferro e elementos coprecipitados

Uma massa de 0,01 g de cada mineral foi adicionada, em duplicata, em tubos de ensaio de vidro com capacidade de 75 mL. Nesses tubos, foram adicionados 5 mL de água destilada e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado (98 %). Em seguida, os tubos foram colocados em bloco de digestão e aquecidos lentamente até 350°C e deixados a essa temperatura por 1 hora. A solução resultante foi filtrada, em papel filtro de 0,44 µm, e avolumada em um balão de 250 mL. Nesse extrato, foram determinados os teores de ferro e dos elementos substituintes (Fe<sub>t</sub>, Cr<sub>t</sub>, Ni<sub>t</sub>, Zn<sub>t</sub>, Pb<sub>t</sub> e Al<sub>t</sub>) por espectrofotometria de absorção atômica num equipamento *GBC 932 – AA*. Utilizou-se ar acetileno-óxido nitroso para alumínio e acetileno para os outros elementos.

Os raios iônicos do elementos (SHANOON, 1976) foram relacionados com o do Fe para a obtenção da relação de raios (R.R.), com segue:

$$\text{R.R.} = \text{raio do elemento substituinte/raio do Fe.}$$

O fator de tolerância de Goldschmidt (Goldschmidt, 1926) foi calculado utilizando-se o seguinte modelo:

$$t = \frac{R_A + R_O}{2^{0,5}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

onde,

$t$  = fator de tolerância de Goldschmidt;

$R_A$  = raio iônico do ferro;

$R_O$  = raio iônico do oxigênio;

$R_B$  = raio iônico do elemento coprecipitado.

O fator  $t$  relaciona os raios dos cátions e ânions envolvidos e pode ser utilizado para inferir sobre a facilidade de entrada de um determinado elemento na estrutura de um mineral. O fator  $t$  foi descrito inicialmente para perovskita, mas também já foi utilizado para outros minerais com a forma  $ABO_3$ , como a ilmenita e corundum (GIAQUINTA & LOYE, 1992). As interpretações dos valores de  $t$  são:

$> 1$  – sistema hexagonal, o íon A é muito grande ou o B é muito pequeno;

$0,9 - 1$  – sistema cúbico, A e B têm raio iônico ideal;

$0,71 - 0,9$  – sistema ortorrômbico, o íon A é muito pequeno para permanecer nos interstícios de B;

$< 0,71$  – diferentes sistemas, A e B têm raios similares.

#### **2.4.4 Análise térmica**

Os minerais foram analisados no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá – COMCAP-UEM, onde foram realizadas as análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a análise termogravimétrica (TG), simultaneamente. O equipamento utilizado foi da marca *Netzsch* modelo *STA 409 PG/4/G Luxx* em ar atmosférico, com fluxo de  $30 \text{ mL min}^{-1}$ , aumento na temperatura de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  e amplitude de 22 a  $1000^\circ\text{C}$ .

#### **2.4.5 Tratamento térmico em mufla**

Com o intuito de se confirmar a transformação da ferrihidrita em hematita após o aquecimento, as amostras de ferrihidrita foram aquecidas em mufla a  $350^\circ\text{C}$  e depois a  $450^\circ\text{C}$ . Para tanto foi utilizada uma rampa de aquecimento de 4h sendo que durante 2h a temperatura foi mantida a  $350^\circ\text{C}$  ou  $450^\circ\text{C}$ . Depois de tratadas termicamente, as amostras foram analisadas em difratômetro de raios-X, conforme procedimento descrito abaixo.



#### **2.4.6 Difração de raios-X**

Todas as difrações de raios-X realizadas nesse trabalho foram feitas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa da Universidade Estadual de Maringá – COMCAP-UEM. Para as análises, foi utilizado um equipamento *Shimadzu XRD 6000*, equipado com cátodo de Co e radiação  $K\alpha$ , operando a 30 mA e 40 kV. A velocidade de varredura foi  $0,02^\circ 2\theta/0,6$  s numa amplitude de  $5$  a  $90^\circ 2\theta$  em lâminas não orientadas na forma de pó (WHITTING & ALLARDICE, 1986). Os parâmetros de posição, altura e largura a meia altura (LMA) dos difratogramas de raios-X foram determinados com auxílio do programa computacional *Grams Galactic 8.0*®. A identificação dos minerais presentes nas amostras foi realizada com auxílio do programa computacional *X'pert Highscore Plus PANalytical*®.

#### **2.4.7 Área superficial específica (BET)**

A área superficial específica externa (ASE) foi determinada pelo método BET (BRUNAUER et al., 1938) em um equipamento *Quantachrome Quantasorb Surface Area Analyser* por meio de isoterma de adsorção do  $N_2$ . Cerca de 1 g do mineral foi colocada em estufa a  $105^\circ C$  durante 24 h. Após esse período, as amostras foram acondicionadas em dessecador de sílica e retiradas uma a uma para análise. Aproximadamente 0,5 g de amostra foi colocada em porta amostra de quartzo para determinação da ASE.

### **2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **2.5.1 pH e condutividade elétrica e difração de raios-X durante a síntese e lavagem dos minerais sintéticos.**

O pH antes da primeira lavagem foi menor que o pH em que a solução se estabilizou logo após a síntese para todas as ferrihidritas (Tabela 2.3). O processo de lavagem dos minerais ocasionou a redução do pH da solução sobrenadante quando comparado ao pH da solução logo após a síntese ou antes da primeira lavagem, exceto para a ferrihidrita pura. A redução do pH era esperada pelo uso de água destilada e deionizada com faixa de pH menor (entre 6,30 e 6,50) do que o da solução (entre 7,15 e 7,81). Por isso, grande parte dos minerais teve seu pH estabilizado na faixa de pH da água utilizada na lavagem ou menor. A ocorrência de valores menores de pH também pode ser explicada pelo consumo de hidroxilas pelo mineral, ainda se arranjando. Esse resultado também mostra que o mesmo tempo de envelhecimento deve ser considerado quando se objetiva avaliar as propriedades químicas e

mineralógicas de minerais sintetizados em diferentes condições. Mao et al. (2012) destacam o efeito do envelhecimento em propriedades como a adsorção de fósforo pela ferrihidrita.

Tabela 2.3 Valores de pH ao final da síntese, antes da primeira e após a última lavagem das ferrihidritas

<b>Tratamento</b>	<b>pH ao final da síntese<sup>1</sup></b>	<b>pH antes da primeira lavagem<sup>2</sup></b>	<b>pH após a última lavagem<sup>3</sup></b>
<b>F0</b>	7,45	6,18	7,70
<b>F5Cr</b>	7,81	6,41	4,95
<b>F10Cr</b>	7,25	6,46	5,55
<b>F5Zn</b>	7,19	6,56	5,20
<b>F10Zn</b>	7,40	6,44	5,55
<b>F5Ni</b>	7,35	7,63	5,69
<b>F10Ni</b>	7,36	6,73	5,42
<b>F5Pb</b>	7,15	6,12	4,95
<b>F10Pb</b>	7,30	6,37	4,52
<b>F5Al</b>	7,40	6,18	5,35
<b>F10Al</b>	7,60	5,74	5,35
<b>Média</b>	<b>7,39</b>	<b>6,44</b>	<b>5,48</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,19</b>	<b>0,47</b>	<b>0,81</b>

<sup>1</sup> valores de pH logo após a mistura de todas as receitas; <sup>2</sup> valores de pH após a primeira decantação, antes da primeira lavagem; <sup>3</sup> valores de pH após a última lavagem, antes de secar.

No caso das ferrihidritas substituídas com chumbo, o pH final da última lavagem foi menor (4,95 e 4,52) e saiu da faixa de pH da água utilizada na lavagem (6,30 a 6,50). Isso pode ter ocorrido devido à maior constante de solubilidade do hidróxido deste metal (SKOOG et al., 2008) e consequente precipitação mais lenta desse hidróxido quando comparado ao do ferro (Tabela 2.4). Com isso, a possibilidade de o ferro precipitar primeiro é maior e o chumbo pode ter continuado a se precipitar após o início das lavagens. A lavagem retira OH<sup>-</sup> e os metais ainda disponíveis para a precipitação dos minerais. Com uma menor concentração de OH<sup>-</sup> e maior concentração de chumbo na solução, em relação aos outros metais, esse mineral tendeu a consumir relativamente mais OH<sup>-</sup> do que os outros. Este fato deve estar relacionado à maior dificuldade que o chumbo pode apresentar em substituir o ferro, pois seu raio iônico é muito maior (Tabela 2.4). Por apresentar um raio iônico maior, o chumbo tende a substituir menos o ferro do que outros elementos com solubilidade parecida, como o níquel.

Todas as amostras apresentaram fator de tolerância de Goldschmidt (t) menor ou igual a 0,71 (Tabela 2.4), isso indica a formação de diferentes estruturas. Quanto mais próximo de

0,71, o valor mais similar é o raio dos elementos (GOLDSCHMIDT, 1926). A estrutura proposta para a ferrihidrita é com o sistema hexagonal (EGGLETON & FITZPATRICK, 1988), que seria favorecido com um fator t maior do que 1. De acordo com os valores de t, os metais podem ser ordenados em ordem decrescente em Al > Cr > Ni > Zn > Pb, que indica uma ordem decrescente de probabilidade de substituição isomórfica do Fe pelos elementos, considerando somente o raio iônico.

A ferrihidrita pura teve comportamento diferenciado das substituídas. Esta amostra foi a única que durante o processo de lavagem apresentou aumento de pH. Isto pode ter ocorrido devido à solubilização de parte da ferrihidrita pela adição da água de lavagem (pH entre 6,30 e 6,50). A solubilização do ferro durante a lavagem de precipitados de ferro já é muito conhecida e, para evitar tal fenômeno, pode ser utilizada uma solução de nitrato de amônio durante a lavagem (SKOOG et al., 2008). O mesmo não aconteceu com as ferrihidritas substituídas com metais, pois provavelmente a perda de ferro foi compensada pela maior solubilidade e formação de complexos de OH<sup>-</sup> com os outros metais (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 Complexos formados durante a síntese, suas respectivas constantes de solubilidade, solubilidade na faixa de pH do presente trabalho e raio iônico dos elementos

Elemento	Raio Iônico <sup>1</sup>	Relação de raios <sup>2</sup>	t <sup>3</sup>	Complexo	Constante de solubilidade <sup>1</sup>	Solubilidade mol L <sup>-1</sup>				
						pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
<b>Fe</b>	0,69	1,00	0,71	Fe(OH) <sub>3</sub>	2x10 <sup>-39</sup>	2 x10 <sup>-09</sup>	2 x10 <sup>-12</sup>	2 x10 <sup>-15</sup>	2 x10 <sup>-18</sup>	2 x10 <sup>-21</sup>
<b>Al</b>	0,68	0,98	0,71	Al(OH) <sub>3</sub>	3x10 <sup>-34</sup>	3 x10 <sup>-04</sup>	3 x10 <sup>-07</sup>	3 x10 <sup>-10</sup>	3 x10 <sup>-13</sup>	3 x10 <sup>-16</sup>
<b>Cr</b>	0,76	1,10	0,68	Cr(OH) <sub>3</sub>	7x10 <sup>-31</sup>	7 x10 <sup>-01</sup>	7 x10 <sup>-04</sup>	7 x10 <sup>-07</sup>	7 x10 <sup>-10</sup>	7 x10 <sup>-13</sup>
<b>Zn</b>	0,88	1,28	0,65	Zn(OH) <sub>2</sub>	3x10 <sup>-16</sup>	3 x10 <sup>+04</sup>	3 x10 <sup>+02</sup>	3 x10 <sup>+00</sup>	3 x10 <sup>-02</sup>	3 x10 <sup>-04</sup>
<b>Pb</b>	1,33	1,93	0,54	Pb(OH) <sub>2</sub>	5x10 <sup>-16</sup>	5 x10 <sup>+04</sup>	5 x10 <sup>+02</sup>	5 x10 <sup>+00</sup>	5 x10 <sup>-02</sup>	5 x10 <sup>-04</sup>
<b>Ni</b>	0,83	1,20	0,66	Ni(OH) <sub>2</sub>	6x10 <sup>-16</sup>	6 x10 <sup>+04</sup>	6 x10 <sup>+02</sup>	6 x10 <sup>+00</sup>	6 x10 <sup>-02</sup>	6 x10 <sup>-04</sup>

<sup>1</sup> Shannon (1976); <sup>2</sup> relação entre o raio do elemento substituinte com o Fe (E.S./Fe); <sup>3</sup> Fator de tolerância de Goldschmidt (GOLDSCHMIDT, 1926); <sup>4</sup>Skoog et al. (2008).

Todos os minerais foram lavados de modo a se obter condutividade elétrica da solução de equilíbrio menor do que 100 µS m<sup>-1</sup> (Figura 2.3). O volume de água deionizada necessário, utilizado durante a lavagem dos cerca de 100 g de material, esteve entre 60 e 75 L, para todas as amostras. A Figura 2.3 mostra os valores de pH e condutividade elétrica para todas as etapas de lavagem partindo-se do pH e condutividade elétrica de equilíbrio antes da primeira lavagem. É possível observar o comportamento oposto da amostra F0 com relação às outras,

que apresentaram uma redução nos valores de pH durante o processo de lavagem (Figura 2.4). Como discutido anteriormente, este comportamento está associado à menor solubilidade do ferro (Tabela 2.4).

Durante o processo de lavagem, as amostras foram coletadas, congeladas, liofilizadas e analisadas em difratômetro de raios-X (Figura 2.5). As amostras apresentaram o mesmo padrão de difração de raios-X desde a síntese até a última lavagem. A Figura 2.5 mostra os difratogramas para as amostras F0, F5Al e F10Al, como exemplo, mas nenhuma alteração evidente no DRX foi observada para todas as amostras (Anexo A).

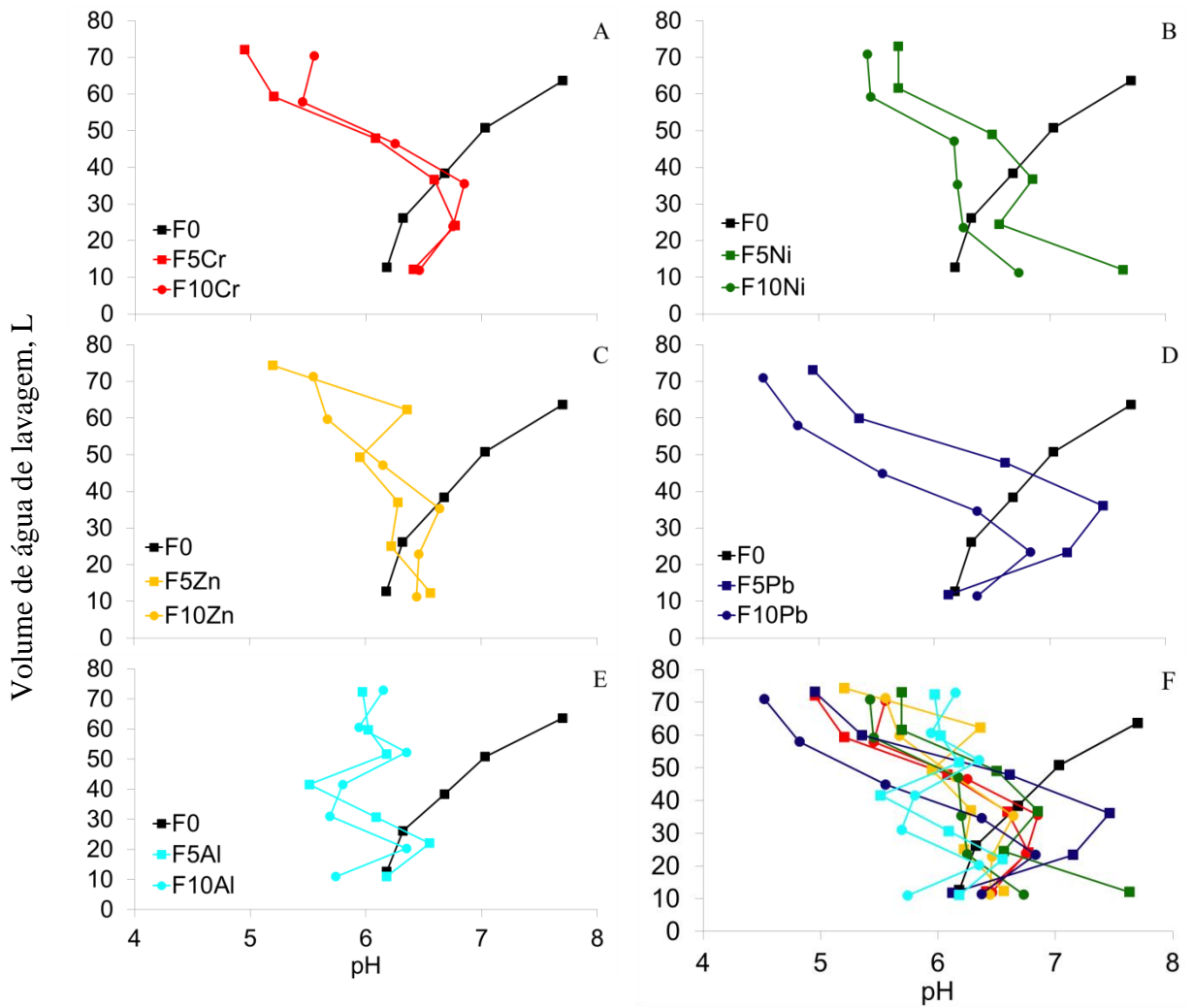


Figura 2.3 Determinação do pH e do volume de água utilizado durante a lavagem das amostras de ferrihidrita pura e coprecipitadas com menor e maior concentração de Cr (A), Ni (B), Zn (C), Pb (D), Al (E) e todas juntas (F).

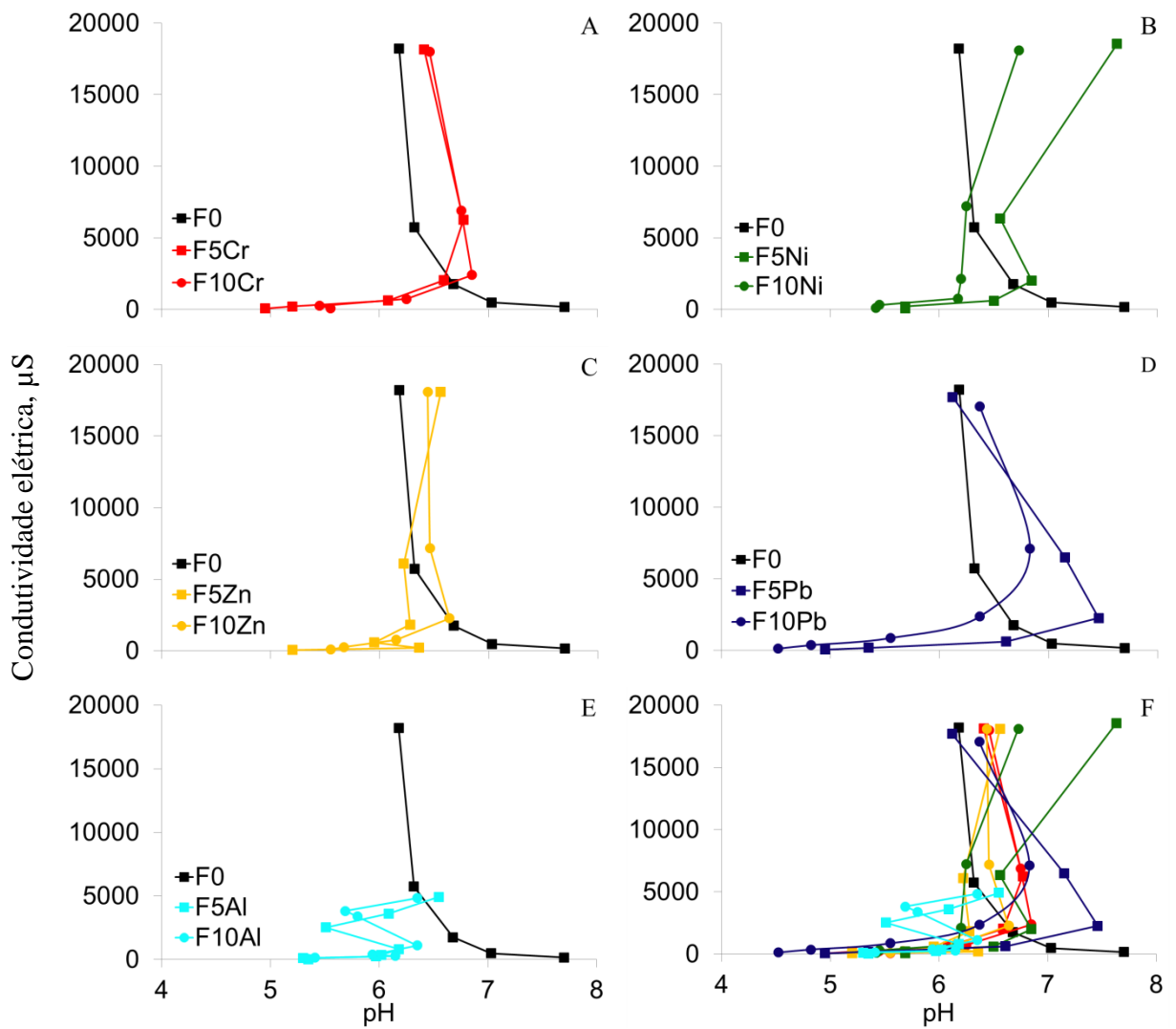


Figura 2.4 Determinação do pH e da condutividade elétrica da solução sobrenadante das amostras de ferrihidrita pura e coprecipitadas com menor e maior concentração de Cr (A), Ni (B), Zn (C), Pb (D), Al (E) e todas juntas (F).

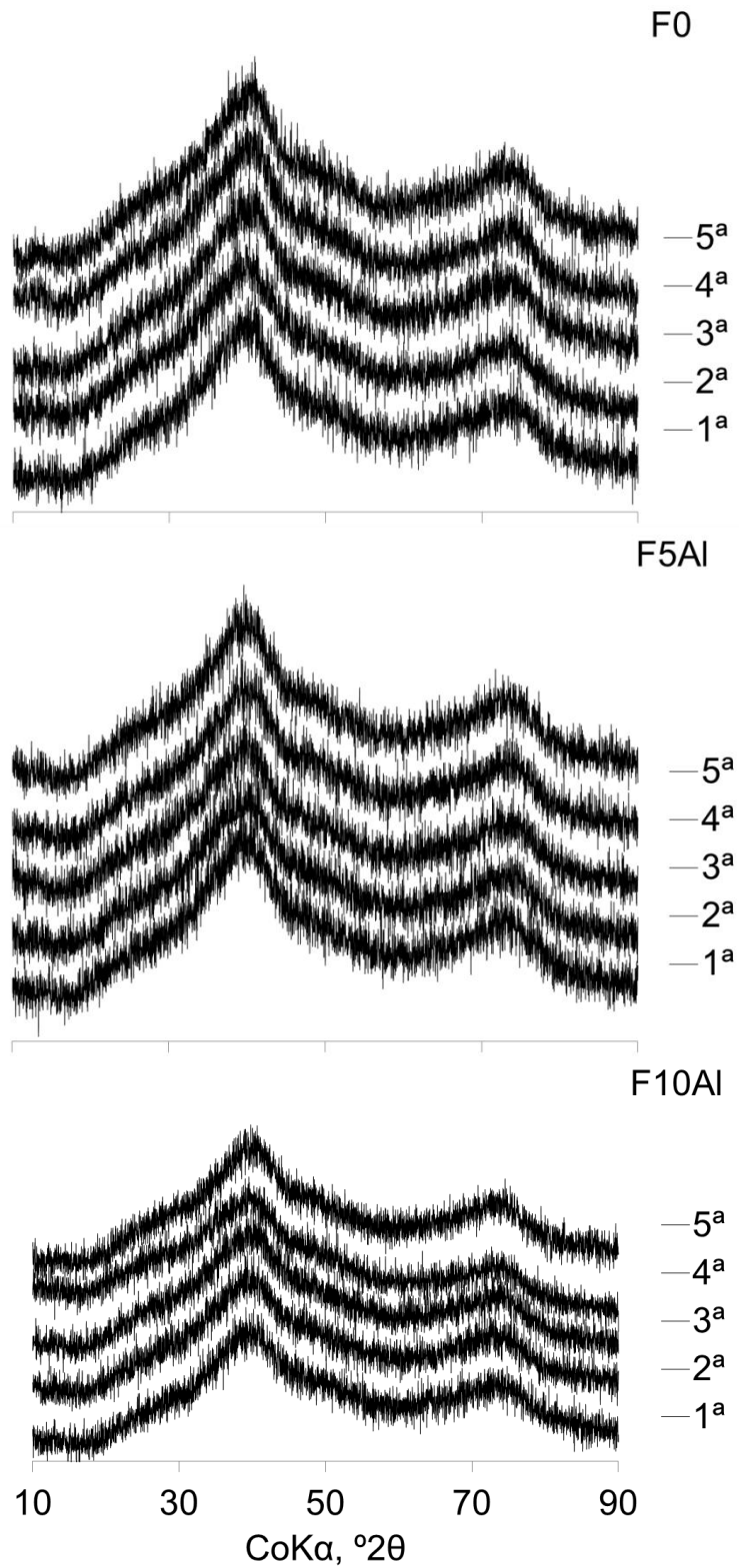


Figura 2.5 Difração de raios-X das amostras coletadas durante a lavagem das ferrihidritas pura (F0) e coprecipitadas com menor e maior concentração de Al (F5Al e F10Al, respectivamente), após a 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> lavagens.

### 2.5.2 Teores totais de ferro e elementos coprecipitados

Na Tabela 2.5, são apresentados os valores determinados de ferro e dos substituintes para todas as amostras de ferrihidrita após ataque sulfúrico ( $Fe_t$ ). Para as amostras que receberam 5 mol% de metais, na solução de síntese, a ordem decrescente do teor de substituinte determinado foi  $F6,4Ni > F5,3Al > F4,2Zn > F3,9Cr > F0,3Pb$ . Para as amostras que receberam 10 mol% de metais a ordem se modificou para  $F11Al > F9,8Zn > F8,4Ni > F7,6Cr > F0,9Pb$ . As concentrações observadas nos minerais foram muito próximas das estimadas na síntese, exceto para as amostras com Pb que apresentaram valores muito inferiores (0,3 e 0,9 mol% para as coprecipitadas com menor e maior concentração, respectivamente). O teor do elemento substituinte nas ferrihidritas se correlacionou positivamente com a relação de raios (elemento substituinte/Fe) e com o fator de tolerância de Goldschmidt ( $r = 0,75$ ,  $p < 0,05$ , ambos).

Além do raio iônico, a solubilidade foi importante para a concentração do elemento coprecipitado determinado, haja vista que a ordem do teor esperado, se for considerada somente o raio iônico, seria  $Al > Cr > Ni > Zn > Pb$  (Tabela 2.4). Entretanto, como Ni e Zn apresentam solubilidade maior do que Al e Cr e raio iônico semelhante ao ferro (fator  $t_{Ni} = 1,09$  e  $t_{Zn} = 1,12$ ), estes elementos podem substituir mais facilmente o Fe. O mesmo não acontece para o Pb que também apresenta solubilidade maior pois seu raio é muito maior do que o do Fe (fator  $t_{Pb} = 1,34$ ).



Tabela 2.5 Fórmula química, teor de ferro e elementos substituintes calculados e determinados para as amostras de ferrihidrita

Tratamento	Mineral Sintetizado	Fórmula química	Fe <sub>t</sub>	Teor de substituinte
			% (m/m)	mol%
<b>F0</b>	<b>F0</b>	Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	55,4 ±0,9	0,0 ±0,0
<b>F5Cr</b>	<b>F3,9Cr</b>	Fe <sub>4,80</sub> Cr <sub>0,20</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	52,7 ±0,2	3,9 ±0,4
<b>F10Cr</b>	<b>F7,6Cr</b>	Fe <sub>4,62</sub> Cr <sub>0,38</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	53,4 ±0,7	7,6 ±0,7
<b>F5Zn</b>	<b>F4,2Zn</b>	Fe <sub>4,79</sub> Zn <sub>0,21</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	54,9 ±0,6	4,2 ±0,0
<b>F10Zn</b>	<b>F9,8Zn</b>	Fe <sub>4,51</sub> Zn <sub>0,49</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	51,2 ±0,6	9,8 ±0,1
<b>F5Ni</b>	<b>F6,4Ni</b>	Fe <sub>4,68</sub> Ni <sub>0,32</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	52,5 ±1,7	6,4 ±0,1
<b>F10Ni</b>	<b>F8,4Ni</b>	Fe <sub>4,58</sub> Ni <sub>0,42</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	50,2 ±1,3	8,4 ±0,1
<b>F5Pb</b>	<b>F0,3Pb</b>	Fe <sub>4,98</sub> Pb <sub>0,02</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	49,3 ±0,7	0,3 ±0,0
<b>F10Pb</b>	<b>F0,8Pb</b>	Fe <sub>4,96</sub> Pb <sub>0,04</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	42,4 ±0,3	0,8 ±0,1
<b>F5Al</b>	<b>F5,3Al</b>	Fe <sub>4,73</sub> Al <sub>0,27</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	53,2 ±0,2	5,3 ±0,3
<b>F10Al</b>	<b>F11Al</b>	Fe <sub>4,45</sub> Al <sub>0,55</sub> HO <sub>8</sub> .4H <sub>2</sub> O	52,2 ±0,3	11,0 ±0,0

### 2.5.5 Difração de raios-X

A substituição isomórfica do Fe por outros elementos na estrutura cristalina de óxidos de ferro pode afetar o tamanho da célula unitária e, com isso, a sua área superficial específica, cristalinidade e capacidade dos minerais em adsorver elementos (AINSWORTH et al., 1985). As alterações na estrutura cristalina dos minerais podem ser identificadas por difração de raios-X.

A ferrihidrita é um mineral considerado pobremente cristalino. Porém, o sistema adotado para explicar a cristalinidade é o trigonal, com parâmetros de rede  $a=2,96$  e  $c=9,4$  (EGGLETON & FITZPATRICK, 1988). No caso da ferrihidrita, a incorporação de elementos na estrutura é mais difícil de ser identificada por DRX (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Embora seja mais difícil observar, no presente trabalho, notou-se uma alteração nos DRX das ferrihidritas com a coprecipitação dos metais (Figura 2.6).

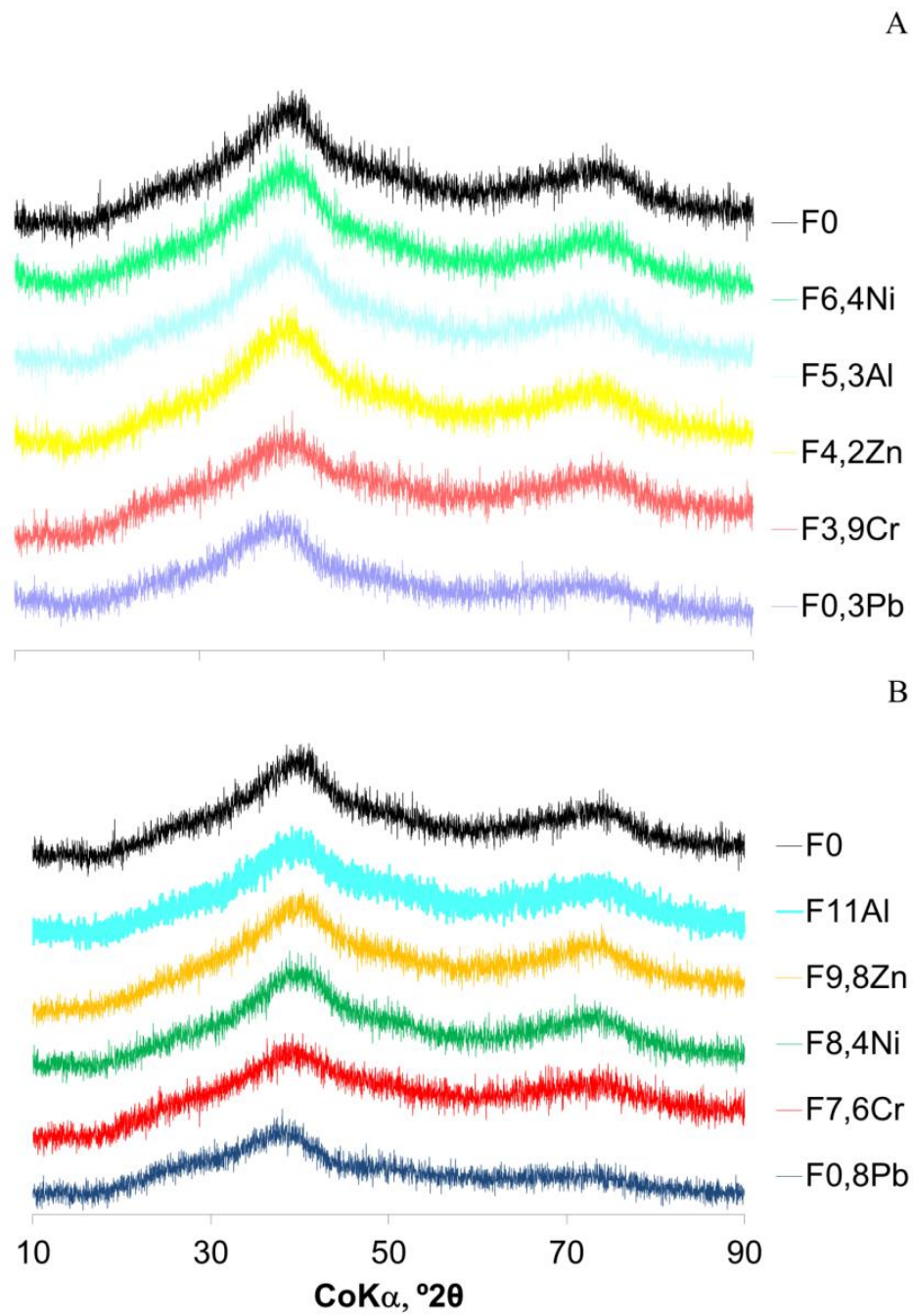


Figura 2.6 Difração de raios-X das amostras de ferrihidrita pura e coprecipitadas com a menor (A) e maior (B) concentração de metais.

Os elementos utilizados como substituintes ao ferro apresentam raios iônicos maiores do que ele, exceto o alumínio (Tabela 2.4). As ferrihidritas substituídas com metais não apresentaram alteração clara nas posições dos reflexos de difração, exceto para as coprecipitadas com chumbo (F0,3Pb e F0,9Pb) que apresentaram decréscimo da angulação da posição do reflexo (Tabela 2.6). Esta tendência era esperada, haja vista a grande diferença existente entre os raios iônicos do chumbo e do ferro, tanto na posição tetraedral quanto na octaedral (Tabela 2.4). As amostras de ferrihidrita substituídas com alumínio (F5,3Al e F11Al) mostraram tendência de aumentar o ângulo de difração, pois o alumínio tem menor raio iônico que o ferro. As amostras de ferrihidrita substituídas com cromo e níquel não apresentaram tendência clara de alteração da posição dos reflexos. Este fato também era esperado, pois o cromo e o níquel apresentam a menor diferença de raio iônico com relação ao ferro.

Tabela 2.6 Parâmetros da análise do difratogramas de raios-X obtidos para a ferrihidrita pura e ferrihidritas substituídas

Tratamento	Posição	Altura	LMA <sup>1</sup>	Posição	Altura	LMA
	Reflexo em 2,54Å			Reflexo em 1,50Å		
<b>F0</b>	39,51	218,10	20,12	70,35	101,06	20,47
<b>F3,9Cr</b>	39,20	178,54	23,31	70,50	91,02	20,06
<b>F7,6Cr</b>	39,16	193,90	23,15	69,89	96,40	23,09
<b>F4,2Zn</b>	39,43	227,94	18,71	70,19	104,31	22,59
<b>F9,8Zn</b>	39,67	231,95	21,11	70,09	116,62	20,58
<b>F6,4Ni</b>	39,44	226,01	18,98	70,77	99,41	21,42
<b>F8,4Ni</b>	39,83	215,27	20,58	70,49	103,89	19,61
<b>F0,3Pb</b>	37,65	162,93	17,29	68,33	66,68	31,45
<b>F0,9Pb</b>	36,33	145,51	19,60	65,73	62,15	34,52
<b>F5,3Al</b>	39,59	219,95	19,80	70,47	105,46	20,68
<b>F11Al</b>	40,05	210,15	21,20	70,82	113,25	22,93
<b>Mínimo</b>	<b>36,33</b>	<b>145,51</b>	<b>17,29</b>	<b>65,73</b>	<b>62,15</b>	<b>19,61</b>
<b>Máximo</b>	<b>40,05</b>	<b>231,95</b>	<b>23,31</b>	<b>70,82</b>	<b>116,62</b>	<b>34,52</b>
<b>Média</b>	<b>39,08</b>	<b>202,75</b>	<b>20,35</b>	<b>69,78</b>	<b>96,39</b>	<b>23,40</b>

<sup>1</sup>LMA = Largura a meia altura

O fato de não terem sido encontradas diferenças significativas e explicativas quanto à incorporação ou não dos metais na estrutura da ferrihidrita deve-se à baixa cristalinidade e ao reduzido tamanho de cristalito. Com isso, a difração de raios-X a baixa energia, como a utilizada nesse trabalho, não foi suficiente para determinar diferenças que podem estar ocorrendo na estrutura nanométrica da ferrihidrita. A dificuldade de estudar a estrutura deste

mineral tem sido tema de debate nas últimas décadas (COMBES et al., 1989, 1990; MANCEAU et al., 1990; DRITS et al., 1993; MANCEAU, 2009, 2011; MAILLOT et al., 2011).

As amostras substituídas com chumbo (F0,3Pb e F0,9Pb) apresentaram menor cristalinidade (menor intensidade e maior LMA). Os resultados da posição dos reflexos das amostras F0,3Pb e F0,9Pb, discutidos anteriormente no texto, podem ter sido influenciados pela grande LMA, dificultando a determinação da posição exata do reflexo. Entre os elementos coprecipitados analisados, o chumbo foi determinado em menores teores na ferrihidrita resultante; entretanto, apresentou maior influência nas propriedades mineralógicas da ferrihidrita. Esse resultado pode ser decorrente do maior raio iônico desse elemento em relação ao ferro, apresentando a maior relação de raios entre os elementos químicos do presente trabalho (R.R. = 1,92) (Tabela 2.4).

Embora a redução da cristalinidade seja comum em óxidos de ferro mais cristalinos pela substituição do ferro por outros elementos (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003), os resultados do presente trabalho com relação a essas características não permitem conclusões nesse sentido. A substituição isomórfica da ferrihidrita pode não ter o mesmo efeito de redução da cristalinidade, com a exceção do Pb, por já se apresentar em uma forma pobremente cristalina.

### **2.5.6 Área superficial específica (BET)**

A área superficial específica externa (ASE) das amostras de ferrihidrita é apresentada na Tabela 2.7. A amostra F7,6Cr apresentou o menor valor de ASE ( $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e a amostra F0 apresentou a maior ASE ( $152 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). O valor médio de ASE para todas as amostras foi de  $133 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , inferior ao que apresentou a ferrihidrita pura  $152 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A ASE determinada para as ferrihidritas neste trabalho é inferior à determinada anteriormente por outros autores, que variam de  $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para ferrihidritas envelhecidas por dias até  $1510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para recém-sintetizadas (ANTELO et al., 2010, MAO et al., 2012, WANG et al., 2013).

A determinação de valores menores no presente trabalho está associada aos diferentes métodos de determinação e preparo da amostra (ANTELO et al., 2010). A determinação com a utilização da densidade de carga de superfície, associada aos dados titulométricos, tende a determinar valores de ASE maior. Por outro lado, a agregação da ferrihidrita e a desidratação provocada pelo tratamento com  $\text{N}_2$  no método BET tendem a subestimar este valor (ANTELO et al., 2010).

Tabela 2.7 Área superficial específica externa (ASE) das amostras de ferrihidrita pura e coprecipitadas

Mineral	ASE (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>
<b>F0</b>	152 ± 4
<b>F3,9Cr</b>	130 ± 3
<b>F7,6Cr</b>	112 ± 2
<b>F4,2Zn</b>	133 ± 3
<b>F9,8Zn</b>	136 ± 4
<b>F6,4Ni</b>	130 ± 4
<b>F8,4Ni</b>	141 ± 2
<b>F0,3Pb</b>	135 ± 3
<b>F0,9Pb</b>	120 ± 2
<b>F5,3Al</b>	145 ± 4
<b>F11Al</b>	131 ± 2
<b>Mínimo</b>	<b>112</b>
<b>Máximo</b>	<b>152</b>
<b>Médio</b>	<b>133</b>

<sup>1</sup> média de duplicatas.

## 2.5.7 Análise térmica

### 2.5.7.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Todas as amostras de ferrihidrita foram submetidas à análise de calorimetria diferencial de varredura (Figura 2.7). Foram identificadas duas reações principais: a) desidratação das ferrihidritas (endotérmica); e b) formação de hematita (exotérmica). A distribuição de fases completa para a decomposição térmica de ferrihidrita pura foi determinada utilizando espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X por Mitov et al. (2002).

A reação de desidratação ocorreu para todas as ferrihidritas em uma temperatura média de 139°C (Tabela 2.8). A amplitude desta reação foi pequena, variando de 130°C para F0,9Pb até 149°C para F11Al. A reação de formação de hematita ocorreu em temperaturas diferentes para as diferentes amostras de ferrihidritas (Tabela 2.8). A amostra que formou hematita em temperatura menor foi a F0 (371°C) e a que apresentou maior temperatura foi a F11Al (559°C). As amostras coprecipitadas com menor concentração de metais, de qualquer metal, apresentaram valores de temperatura, para a reação exotérmica, menores do que as com maiores (Tabela 2.8 e Figura 2.7). A amostra F0,9Pb, além das duas reações encontradas para as outras amostras, apresentou uma terceira reação exotérmica na temperatura de 630,85°C. Esta reação pode ter sido causada pela presença de KNO<sub>3</sub> evidenciada nos difratogramas de raios-X (Anexo B). Além disso, somente parte do Pb adicionada entrou na estrutura da

ferrihidrita, como confirmado pela análise do teor de Pb no mineral (Tabela 2.4). Ainda, nem todo o chumbo determinado está na estrutura da ferrihidrita, haja vista a liberação de chumbo no experimento em valores de pH baixos (ANEXOS F, G, H e I).

O aumento da temperatura de transformação da ferrihidrita em hematita é uma prova indireta da incorporação dos elementos na estrutura dos minerais. Como já foi observado por outros autores, a coprecipitação da ferrihidrita com outros elementos tem como principal característica o aumento da estabilidade do mineral (GIOVANOLI & CORNELL, 1992; BONDIETTI et al., 1993; FORD et al., 1999). O aumento da estabilidade das ferrihidritas pela coprecipitação com metais está associado à maior estabilidade de complexos destes metais com relação ao ferro (IRVING & WILLIAMS, 1953).

Em uma ordem decrescente de estabilidade, as ferrihidrita poderiam ser organizadas de acordo com a temperatura da reação de formação de hematita em: F11Al > F0,9Pb > F8,4Ni > F9,8Zn > F6,4Ni > F5,3Al > F4,2Zn > F0,3Pb > F7,6Cr > F3,9Cr > F0 (Tabela 2.8). As ferrihidritas coprecipitadas com maior concentração de metais aparecem antes do que as com menor, independente do metal. As ferrihidritas com maior teor de metal apresentaram maior estabilidade, com exceção das com chumbo, que, apesar de apresentar o menor teor de metal, está entre as ferrihidritas mais estáveis. Este resultado mostra o aumento da estabilidade da ferrihidrita pelas ligações covalentes dos metais na sua estrutura (IRVING & WILLIAMS, 1953).

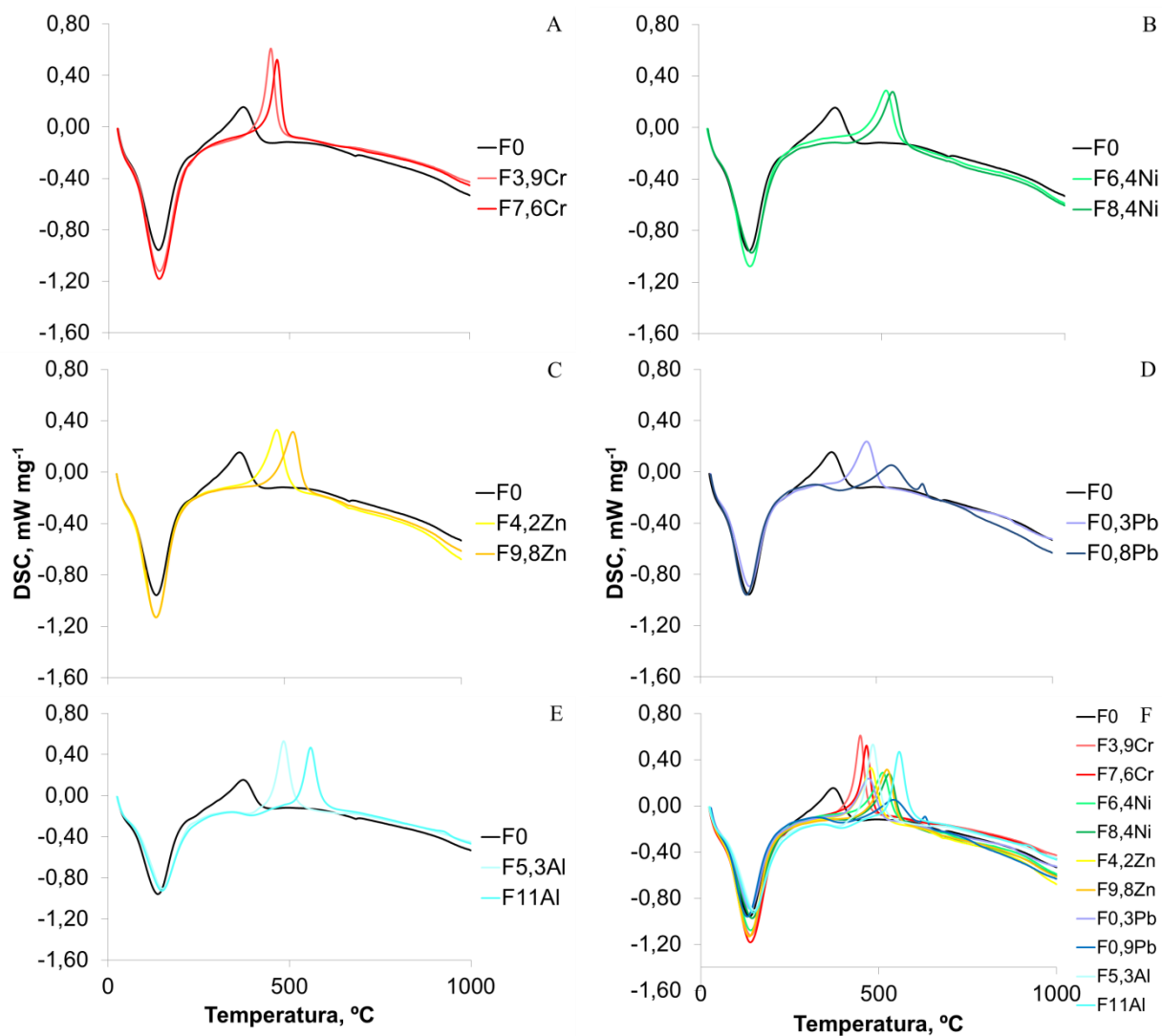


Figura 2.7 Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras de ferrihidrita pura e coprecipitadas com menor e maior concentração de Cr (A), Ni (B), Zn (C), Pb (D), Al (E) e todas juntas (F).

Tabela 2.8 Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para as amostras de ferrihidrita

Mineral	Reação 1	Reação 2		Reação 3
		Temperatura °C		
<b>F0</b>	137	371		n.d. <sup>1</sup>
<b>F3,9Cr</b>	139	449		n.d.
<b>F7,6Cr</b>	139	467		n.d.
<b>F4,2Zn</b>	136	479		n.d.
<b>F9,8Zn</b>	136	523		n.d.
<b>F6,4Ni</b>	140	510		n.d.
<b>F8,4Ni</b>	143	529		n.d.
<b>F0,3Pb</b>	139	472		n.d.
<b>F0,9Pb</b>	130	543		631
<b>F5,3Al</b>	147	484		n.d.
<b>F11Al</b>	149	559		n.d.
<b>Mínimo</b>	<b>130</b>	<b>371</b>		-
<b>Máximo</b>	<b>147</b>	<b>559</b>		-
<b>Média</b>	<b>139</b>	<b>490</b>		-

<sup>1</sup>n.d.= não determinado.

### 2.5.7.2 Tratamento térmico em mufla

Os difratogramas de raios-X das amostras tratadas termicamente a 350 e 450°C confirmam a transformação da ferrihidrita para hematita (Figura 2.8). A hematita (Hm) foi identificada a 350°C mesmo que com reflexos com baixa intensidade. A ferrihidrita pura resultou em uma hematita de maior cristalinidade mesmo em 350°C se comparada com as coprecipitadas. Tal fato pode ser observado pelo aumento da intensidade e redução da largura dos reflexos. Nas amostras substituídas com Cr, Ni e Zn, foi identificada, além de hematita, a presença de óxidos de ferro substituídos em certo grau pelos respectivos elementos ( $\text{Fe}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{NiO}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{ZnO}_4$ ) (Anexo B). Nas amostras F0,3Pb e F0,9Pb, além da hematita, foram identificados também pequenos reflexos atribuídos à presença de  $\text{KNO}_3$ . Todas as ferrihidritas coprecipitadas com menor concentração de metais mostraram maior cristalinidade do que as com maior (Anexo B). Este resultado está de acordo com os obtidos por DSC e confirma os observados por outros autores, indicando a incorporação dos elementos na estrutura da ferrihidrita (GIOVANOLI & CORNELL, 1992; BONDIETTI et al., 1993; FORD et al., 1999).



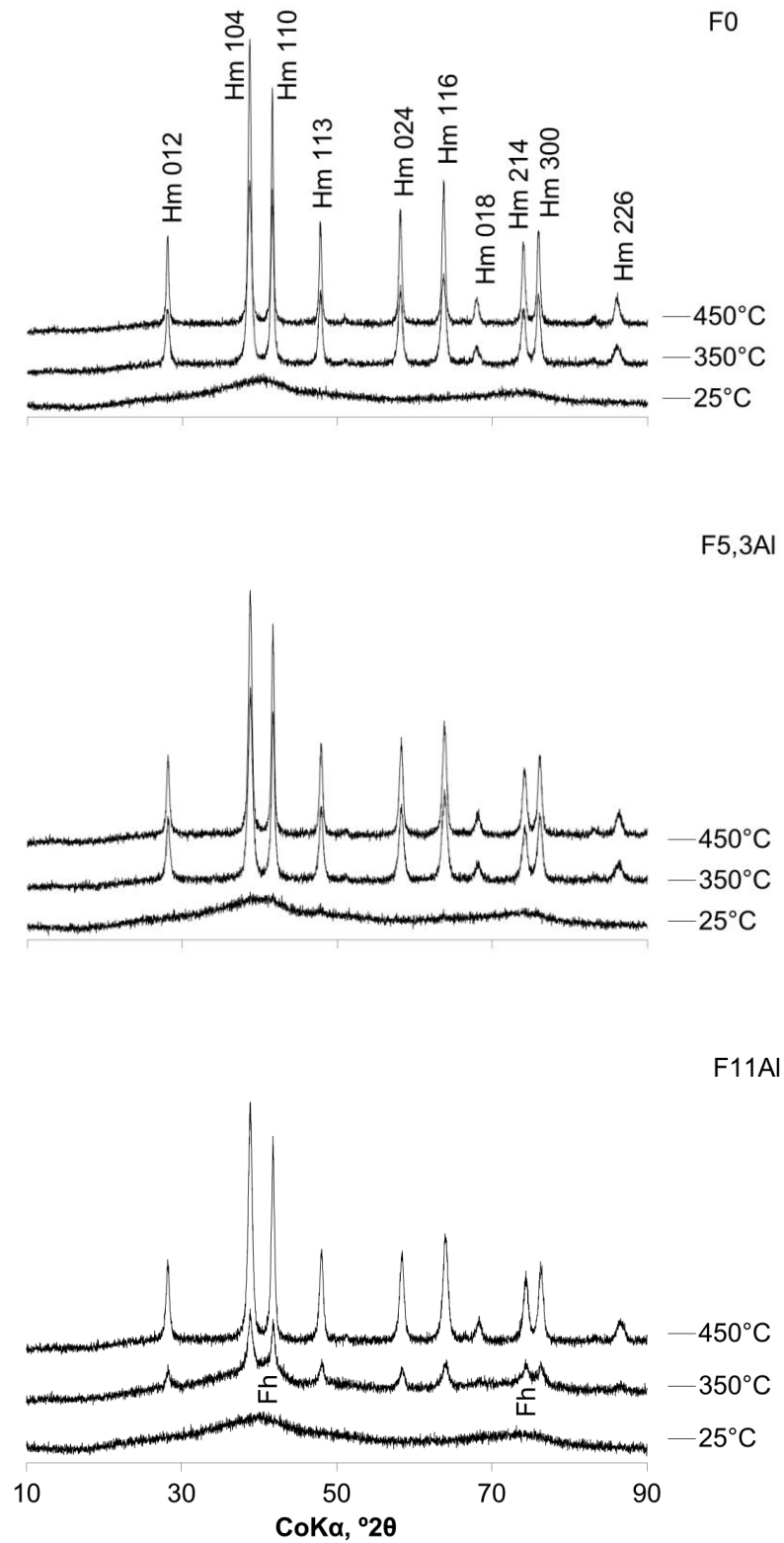


Figura 2.8 Difração de raios-X das amostras de ferrihidritas tratadas a 25, 350 e 450°C. Hm = hematita; Fh = ferrihidrita.

### 2.5.7.3 Análises termogravimétricas (TGA)

Todas as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (Tabela 2.9 e Figura 2.9). Para o cálculo da perda de massa determinada, foram consideradas as massa iniciais como sendo a massa a uma temperatura de 110°C, a fim de descontar a umidade das amostras. A massa perdida durante a análise termogravimétrica e a perda de massa calculada pelas fórmulas químicas esperadas das ferrihidritas apresentaram valores muito próximos (Tabela 2.9). Pequenas diferenças nesses valores podem estar associadas às diferenças no maior ou menor grau de hidratação das amostras, como podem ser observado na Figura 2.9, onde não foi descontada a água de hidratação. Os valores de massa remanescente após 1000°C determinados variaram entre 79 para a F7,6Cr e 84 % para a F0,3Pb. As amostras que apresentaram a maior perda de massa foram as substituídas com Cr. Por outro lado, as amostras que apresentaram menor perda de massa foram as substituídas com Pb e a ferrihidrita pura.

Tabela 2.9 Análise termogravimétrica (TGA) para as amostras de ferrihidrita

Mineral	Massa remanescente a 1000°C	
	Determinada	Calculada <sup>1</sup>
<b>F0</b>	84	83
<b>F3,9Cr</b>	80	83
<b>F7,6Cr</b>	79	83
<b>F4,2Zn</b>	82	83
<b>F9,8Zn</b>	82	83
<b>F6,4Ni</b>	81	83
<b>F8,4Ni</b>	83	83
<b>F0,3Pb</b>	84	84
<b>F0,9Pb</b>	84	85
<b>F5,3Al</b>	83	83
<b>F11Al</b>	81	83
<b>Mínimo</b>	<b>79</b>	<b>83</b>
<b>Máximo</b>	<b>84</b>	<b>85</b>
<b>Médio</b>	<b>82</b>	<b>83</b>

<sup>1</sup> calculada com base na fórmula química da Tabela 2.5.

Os valores de perda de água obtidos para todas as ferrihidritas são muito próximos dos determinados por Mitov et al. (2002) para a ferrihidrita pura (cerca de 20%). Os resultados desta análise permitem concluir que a ferrihidrita pura e as coprecipitadas podem apresentar o mesmo grau de hidratação, sendo que a massa final pode ser mais dependente da massa molar

do metal adicionado, assim como ocorreu para as amostras F0,3Pb e F0,9Pb, por exemplo, que apresentaram a maior massa residual (Tabela 2.9).

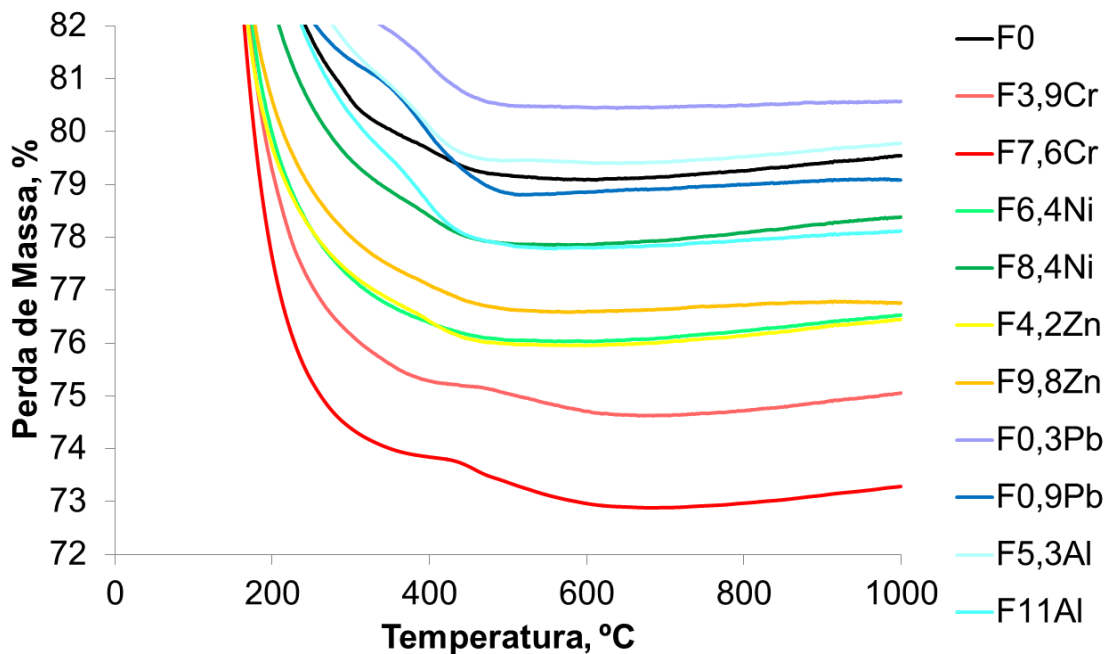


Figura 2.9 Perda de massa na análise termogravimétrica (TGA) das amostras de ferrihidrita pura e substituídas.

## 2.6 CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar ferrihidritas, coprecipitadas com Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III). A ordem decrescente de teor de metais foi: F11Al > F9,8Zn > F8,4Ni > F7,6Cr > F6,4Ni > F5,3Al > F4,2Zn > F3,9Cr > F0,9Pb > F0,3Pb. A concentração do metal determinada foi dependente da relação de raios, do fator de tolerância de Goldschmidt e da solubilidade do metal.

Durante a síntese e lavagens das ferrihidritas elas apresentaram mesmo padrão de difração de raios-X. O pH da solução de lavagem foi dependente da solubilidade dos metais coprecipitados, sendo menor para as amostras substituídas com chumbo (F0,3Pb = 4,95 e F0,9Pb = 4,52, respectivamente) e maior para a ferrihidrita pura (F0 = 7,70).

As amostras de ferrihidrita coprecipitadas com metais apresentaram maior estabilidade, pois maiores temperaturas médias para a transformação de fase foram determinadas na seguinte sequência: ferrihidrita pura (371°C) < ferrihidritas coprecipitadas

com menor concentração de metais (479°C) < ferrihidritas coprecipitadas com menor concentração de metais (524°C), exceto para as amostras coprecipitadas com Cr.

A cristalinidade determinada pela difração de raios-X foi menor nas amostras substituídas com chumbo do que nas outras. Essa diferença na cristalinidade foi determinada utilizando a técnica de difração de raios-X.

## 2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AINSWORTH, C. C.; SUMNER, M. E.; HURST, V. J. Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption: I. Adsorption and isotopic exchange. **Soil Science Society American Journal**, v. 49, p. 1142-1149, 1985.
- ANTELO, J.; FIOL, S.; PEREZ, C.; MARINO, S.; ARCE, F.; GONDAR, D.; Lopez, R. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 347, p. 112–119, 2010.
- BIBER M. V., SANTOS A. M. dos; STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: IV. Inhibition of the dissolution of oxide minerals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, p. 1999-2010, 1994.
- BONDIETTI, G.; SINNIGER, J.; STUMM, W. The reactivity of Fe(III) (hydr)oxides effects of ligands in inhibiting the dissolution. **Colloids and Surfaces A**, v. 79, p. 157-167, 1993.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas** (Boletim Técnico, 106). Campinas, SP: Instituto Agrônomo de Campinas, 1986.
- CHUKHROV, F. V.; ZVYAGTN, B. B.; ERMILOVA, L. P.; GORSHKOV, A. I. New data on iron oxides in the weathering zone. In: **Proceedings of the International Clay Conference**, 1972, Madrid, p. 333-341, 1972.
- CISMASU, A. C.; MICHEL, F. M.; STEBBINS, J. F.; LEVARD, C.; BROWN Jr., G. E. Properties of impurity-bearing ferrihydrite I. Effects of Al content and precipitation rate on the structure of 2-line ferrihydrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 92, p. 275–291, 2012.
- COMBES, J. M.; MANCEAU, A.; CALAS, G. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: I. Hydrolysis and formation of ferric gels. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 583-594, 1989.
- COMBES, J. M.; MANCEAU, A.; CALAS, G. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray Absorption Spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 1083-1091, 1990.
- CORNELL R. M.; SCHWERTMANN U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 658 p., 2003.
- COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo – Parte 1**, Viçosa: SBCS, 695 p., 2009.
- DRITS, V. A.; SAKHAROV, B. A.; SALYN, A. L.; MANCEAU, A. Structural model for ferrihydrite. **Clay Minerals**, v. 28, p. 185–208, 1993.

EGGLETON, R. A.; FITZPATRICK, R. W. New data and a revised structural model for ferrihydrite. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 2, p. 111-124, 1988.

FORD, R. G.; KEMNER, K. M.; BERTSCH, P. M. Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel- and lead-ferrihydrite coprecipitates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 39–48, 1999.

GIAQUINTA D. M.; LOYE H. C. zur. InMnO<sub>3</sub>: A New Transition Metal Oxide with an Unusual ABO<sub>3</sub> Structure. **Journal of the American Chemical Society**. v. 114, p. 10952-10953, 1992.

GIOVANOLI, R.; CORNELL, R. M. Crystallization of metal substituted ferrihydrites. **Zeitschrift für Pflanzenernähr Bodenk**, v. 155, p. 455-460, 1992.

GOLDSCHMIDT, V. M. The laws of crystal chemistry. **Naturwissenschaften**, v. 14, p. 477-485, 1926.

IRVING, H.; WILLIAMS, R. J. P. The stability of transition-metal complexes. **Journal of the Chemistry Society**, p. 3192-3210, 1953.

KUKKADAPU, R. K.; ZACHARA, J. M.; FREDRICKSON, J. K.; KENNEDY, D. W. Biotransformation of two-line silica-ferrihydrite by a dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium: formation of carbonate green rust in the presence of phosphate. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, p. 2799–2814, 2004.

MAILLOT, F.; MORIN, G.; WANG, Y.; BONNIN, D.; ILDEFONSE, P.; CHANEAC, C.; CALAS, G. New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, p. 2708–2720, 2011.

MANCEAU, A. Critical evaluation of the revised akdalaite model for ferrihydrite. **American Mineralogist**, v. 96, p. 521–533, 2011.

MANCEAU, A. Evaluation of the structural model for ferrihydrite derived from real-space modelling of high-energy X-ray diffraction data. **Clay Minerals**, v. 44, p. 19–34, 2009.

MAO, Y.; PHAM, A. N.; XIN, X.; WAITE, T. D. Effects of pH, floc age and organic compounds on the removal of phosphate by pre-polymerized hydrous ferric oxides. **Separation and Purification Technology**, v. 91, n. 3 , p. 38 – 45, 2012.

MASUE, Y.; LOEPPERT, R. H.; KRAMER, T. I. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum:iron hydroxides. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 837–842, 2007.

MASUE-SLOWEY, Y.; LOEPPERT, R. H.; FENDORF, S. Alteration of ferrihydrite reductive dissolution and transformation by adsorbed As and structural Al: Implications for As retention. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, p. 870–886, 2011.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, v. 7, p. 317-327, 1960.

MICHEL, F. M.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; MORALES, A. P.; SERNA, C. J.; BOILY, J. F.; LIU, Q.; AMBROSINI, A.; CISMASU, A. C.; BROWN, G. E. Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, p. 2787–2792, 2010.

MICHEL, F. M.; EHM, L.; ANTAO, S. M.; LEE, P. L.; CHUPAS, P. J.; LIU, G.; STRONGIN, D. R.; SCHOONEN, M. A. A.; PHILLIPS, B. L.; PARISE, J. B. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. **Science**, v. 316, p. 1726–1729, 2007.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory**. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.

SCHWERTMANN, U.; FISCHER, W.R. Natural "amorphous" ferric hydroxide. **Geoderma**, v. 10, p. 237-247, 1973.

SCHWERTMANN, U.; FRIEDL, J.; STANJEK, H.; SCHULZE, D. G. The effect of Al on Fe oxides. XIX. Formation of Alsubstituted hematite from ferrihydrite at 25 degrees C and pH 4 to 7. **Clay and Clays Minerals**, v. 48, p. 159–172, 2000.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallochemical**, v. 32, 751-767, 1976.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage, 2008.

WANG, X.; LIU, F.; TAN, W.; LI, W.; FENG, X.; SPARKS, D. L. Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: comparison with well-crystalline Fe (Hydr)Oxides. **Soil Science**, v. 178, n. 1, p. 1-11, 2013.

WHITTING, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Part I. Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1986. p. 336-341.

## CAPÍTULO 3

Modelagem da adsorção de fósforo em ferrihidritas-2 linhas coprecipitadas com Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)



## Modelagem da adsorção de fósforo em ferrihidritas-2 linhas coprecipitadas com Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)

### 3.1 RESUMO

Com o objetivo de estudar o comportamento de ferrihidritas coprecipitadas quanto à adsorção de fósforo, foram sintetizadas 11 amostras desse mineral. As amostras sintetizadas foram ferrihidrita pura (F0) e coprecipitadas com menor ou maior concentração de Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III) (F3,9Cr, F7,6Cr, F4,2Zn, F9,8Zn, F6,4Ni, F8,4Ni, F0,3Pb, F0,9Pb, F5,3Al e F11Al, respectivamente). Nessas amostras, foram realizados experimentos de adsorção de fósforo variando a concentração inicial (0 a 95 mg P L<sup>-1</sup>), o pH (2 a 12) e a força iônica (0,015 e 0,15 M NaCl). Ao mesmo tempo, foram feitos experimentos de dessorção de fósforo variando a concentração inicial e de mobilidade eletroforética variando a concentração de fósforo. Aos dados de adsorção variando a concentração inicial, foram ajustados modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich). Modelos químicos de adsorção (Modelo da Capacitância Constante-MCC e Modelo da Tripla Camada Difusa Modificado-TLM) também foram ajustados aos dados de adsorção variando o pH e a força iônica. A amostra que apresentou maior adsorção de fósforo foi a F0,9Pb e a que apresentou menor foi a F0. Estas amostras também foram a que menor e maior quantidade de fósforo dessorveram, respectivamente. Os experimentos de adsorção de fósforo variando o pH mostraram comportamento semelhante para todas as amostras de ferrihidrita, sendo que houve uma diferença muito pequena entre a menor e a maior força iônica. Sob uma maior força iônica, as amostras mostraram maior adsorção de fósforo, especialmente em valores de pH acima de 7. Na faixa de pH dos solos agrícolas (4,5 a 6,5), todas as amostras nas duas forças iônicas apresentaram máxima adsorção de fósforo. A mobilidade eletroforética indicou a formação de complexos de esfera interna pela redução do pH no ponto de carga zero de amostras tratadas com fósforo. Os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram bom ajuste aos dados de adsorção, sendo que o segundo descreveu melhor o comportamento de um maior número de amostras do que o primeiro. O MCC ajustou-se aos dados de adsorção variando o pH, sendo melhor para a maior força iônica. As reações de formação de complexos monodentados foram selecionadas nesse modelo. O TLM não se ajustou aos dados. Os resultados mostram que as amostras de ferrihidrita apresentam comportamento diferente do que óxidos de ferro mais cristalinos, pois não houve influência da coprecipitação na quantidade de P adsorvida. Quando coprecipitada com metais diferentes do ferro, a amostra pura tem comportamento

semelhante quanto à adsorção de fósforo, não sendo possível diferir as amostras com os experimentos macroscópicos realizados no trabalho.

**Palavras-chave:** Modelos de complexação de superfície. Modelo da capacitância constante. Modelo da tripla camada modificado. Adsorção de fósforo. Ferrihidritas sintéticas.

## Phosphorus adsorption modeling on 2 lines-ferrihydrates coprecipitated with two concentrations of Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)

### 3.2 ABSTRACT

In order to study phosphorus adsorption behavior of coprecipitated ferrihydrates, 11 samples of this mineral were synthesized. Pure (F0) and coprecipitated were synthesized. For synthetic samples, the metals initial concentration was 5 or 10 mol% for Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) or Al(III). The final metal content differs from the initial and presented variation among the samples: F3.9Cr, F7.6Cr, F4.2Zn, F9.8Zn, F6.4Ni, F8.4Ni, F0.3Pb, F0.9Pb, F5.3Al e F11Al, for ferrihydrate-content-metal. In these samples sorption experiments varying the initial concentration (0 to 95 mg P L<sup>-1</sup>), pH (2 to 12) and ionic strength (0.015 and 0.15 M NaCl) were performed. At the same time of desorption experiments varying the initial concentration and electrophoretic mobility varying the concentration of phosphorus. Empirical models (Langmuir and Freundlich) were adjusted to adsorption data as well as surface complexation models Constant Capacitance Model - CCM and modified Triple Layer Model - TLM). F0.9Pb was the sample that showed the highest sorption capacity and F6.4Ni the lowest (13 and 10 g kg<sup>-1</sup>, respectively). The minerals that desorbed the smaller and greater phosphorus amount were F0.9Pb and F0, respectively. Sorption experiments varying the pH showed similar behavior for all ferrihydrate samples. Under higher ionic strength samples showed greater sorption, especially at pH values above 7. In the pH range of agricultural soils (4.5 to 6.5) all samples in both ionic strengths showed maximum adsorption of phosphorus. Electrophoretic mobility data indicated inner sphere complexes formation by reducing the pH of zero charge with phosphorus in solution. Both Langmuir and Freundlich models showed good fit to adsorption. CCM presented a better fit to higher ionic strength data. For CCM just the monodentate complexes were necessary for convergence. The TLM did not fit to the data for any sample. The results show that ferrihydrates samples have different behavior than crystalline iron oxides. When coprecipitated with other metals than iron, the pure sample has similar adsorption of phosphorus behavior.

**Keywords:** Synthetic Ferrihydrates. Empirical Models. Surface complexation models. Constant Capacitance Model. Triple Layer Model.

### 3.3 INTRODUÇÃO

O fósforo é um macronutriente essencial às culturas agrícolas. Na adubação de solos mais intemperizados, ele é um dos elementos mais utilizados, embora seja o macronutriente menos requerido (NOVAIS & SMYTH, 1999). Isso acontece pela grande interação que o fósforo apresenta com esses solos, principalmente, pela presença de oxihidróxidos de ferro (óxidos de ferro). Estes minerais estão entre os minerais que apresentam maior capacidade de adsorção de fósforo. Devido sua reatividade de superfície, os óxidos de ferro controlam a concentração na fase sólida e em solução de nutrientes e poluentes inorgânicos e orgânicos no solo (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Os óxidos de ferro constituem um grupo de minerais muito estudados por terem aplicações ambientais e estarem presentes em grandes concentrações em solos mais intemperizados. Os óxidos de ferro mais comuns em solos são goethita, hematita, maghemita/magnetita e ferrihidrita. Goethita, hematita e maghemita são óxidos de ferro mais cristalinos e apresentam menor área superficial específica. Por outro lado, ferrihidrita é menos cristalina e apresenta grande área superficial específica (WHITE & DIXON, 2002; MELO & ALLEONI, 2009). A síntese dos óxidos de ferro é uma importante ferramenta para estudar o comportamento isolado desses minerais.

A adsorção de fósforo em goethita (Gt) tem sido extensivamente estudada, por ser o óxido de ferro mais comum em solos oxídicos e por apresentar maior atividade de superfície, especialmente pela facilidade com que o Fe é substituído por alumínio em sua estrutura e as implicações que este fenômeno apresenta (AINSWORTH et al., 1985; TORRENT et al.; 1990; STRAUSS et al., 1997). As principais conclusões desses trabalhos são de que quando ocorre substituição isomórfica (SI) de Fe por Al a área superficial do mineral tende a aumentar significativamente, pois o raio do Al é menor e, com isso, ocorre a redução do tamanho da cela unitária, contribuindo, assim, para o incremento da superfície disponível à adsorção. Além disso, a SI de Fe por Al é, de modo geral, na Gt o dobro da que ocorre na hematita (SCHULZE, 1982).

Nas últimas décadas, grande atenção tem sido voltada também as fases menos cristalinas como a ferrihidrita, que, além de ser um óxido de ferro com maior área superficial específica e menor cristalinidade, pode ser precursora de óxidos de ferro mais cristalinos. Ela pode dar origem à goethita a partir de dissolução e re-cristalização ou à hematita pela desidratação, agregação e re-organização da estrutura (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Por isso, diversos estudos têm sido realizados para quantificar e qualificar a adsorção

de fósforo na superfície de ferrihidritas com diferentes tempos de envelhecimento e diferentes condições de solução (ARAI & SPARKS, 2001; KHARE et al., 2007; ANTELO et al., 2010; CARABANTE et al., 2010; MAO et al., 2012).

Para se determinar a partição de fósforo em solução e na ferrihidrita, o conhecimento das características da superfície do adsorbente, os complexos formados do adsorbato com sítios em superfície e suas constantes de formação (constantes de complexação de superfície) são imprescindíveis. Com isso, o resultado da maior parte dos estudos de adsorção gera modelo que relaciona as características do adsorbato com características do adsorbente de forma a estimar a formação de complexos de superfície ou de constantes matemáticas empíricas.

Os modelos utilizados para descrever a adsorção de fósforo podem ser divididos em duas categorias maiores: a) modelos empíricos; e b) modelos químicos. Os modelos empíricos relacionam concentrações de equilíbrio e quantidades adsorvidas de um determinado elemento utilizando modelos matemáticos. Grande parte dos modelos matemáticos utilizados não foi desenvolvida para representar o que realmente ocorre na complexação de superfície, que são reações químicas. Os dois modelos empíricos mais utilizados para descrever a adsorção de fósforo variando as concentrações de equilíbrio (isotermas de adsorção) são: a) o modelo de Langmuir; e b) modelo de Freundlich (NOVAIS & SMYTH, 1999). Embora tenham muitas aplicações práticas, pois fornecem várias informações sobre o comportamento adsorptivo dos materiais, os modelos empíricos não são representativos da realidade química. De acordo com Goldberg (1992), os modelos empíricos fornecem a descrição de dados de adsorção sem considerar uma base teórica. Por outro lado, para a mesma autora, um modelo químico busca descrever um sistema químico utilizando informações sobre propriedades químicas consistentes com esse sistema. Os dois modelos químicos mais difundidos são o modelo da capacitância constante (MCC) e o modelo da tripla camada difusa (TLM) (GOLDBERG, 1992).

A definição de um conjunto de reações de complexação de superfície é um dos primeiros passos à modelagem química. Para se definir o conjunto de reações a serem considerados somente os dados de experimentos macroscópicos não são suficientes, sendo necessários resultados espectroscópicos. Por isso, de acordo com Persson et al. (1996), os estudos de adsorção podem ser divididos em duas categorias básicas: a) modelagem termodinâmica com dados de adsorção; e b) estudos espectroscópicos.

Experimentos espectroscópicos *ex situ* e *in situ* indicam a presença de dois tipos de complexos, os monodentados ( $\text{FeH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{FeHPO}_4^-$  e  $\text{FePO}_4^{2-}$ ) e os bidentados ( $\text{Fe}_2\text{HPO}_4$  e

$\text{Fe}_2\text{PO}_4^-$ ) (ARAI & SPARKS., 2001; KHARE et al., 2007; CARABANTE et al., 2010). A predominância de um ou de outro complexo, conforme sugerem Arai & Sparks (2001), geralmente é associada às diferentes técnicas espectroscópicas e de interpretação dos dados utilizadas. Por outro lado, a maior concentração de um complexo em relação a outro também é dependente das condições da solução, como o valor de pH, já que a protonação e deprotonação dos sítios de superfície também interferem no comportamento espectroscópico dos complexos (PARFITT et al., 1975; PARFITT & ATKINSON, 1976; TEJEDOR-TEJEDOR & ANDERSON, 1990; PERSSON et al., 1996). Arai & Sparks (2001), utilizando dados de infravermelho por transformada de Fourier, encontraram que entre valores de pH 3 e 6 a espécie predominante era a bidentado protonada ao mesmo tempo em que a bidentado deprotonada foi a espécie predominante em valores de pH acima de 7,5. Khare et al. (2007) também determinaram maior afinidade dos complexos bidentados trabalhando com amostras de ferrihidrita a pH 6. Por outro lado, alguns autores sugerem a presença de complexos mono e bidentados (CARABANTE et al., 2010) ou ainda somente de complexos monodentados (PERSSON et al., 1996).

Neste contexto, os complexos de superfície identificados nos experimentos espectroscópicos têm sido utilizados em modelos de complexação de superfície (modelos químicos). Estes modelos químicos (termodinâmicos) descrevem a adsorção de fósforo variando o pH (ANTELO et al., 2010; MAO et al., 2012), a concentração de fósforo (ANTELO et al., 2010; MAO et al., 2012) e a força iônica da solução (ANTELO et al., 2010).

A adsorção de fósforo em ferrihidrita, assim como em outros óxidos de ferro, é máxima em valores de pH mais baixos, reduzindo-se com o aumento do pH. Antelo et al. (2010) encontraram que em valor de pH de 9,0 a adsorção de fósforo encontrava-se próxima a 50% da máxima. A dependência que a adsorção de fósforo apresenta com os valores de pH pode ser explicada pelo fato de o fósforo formar um ácido triprótico. Ao mesmo tempo, a adsorção de fósforo parece aumentar ligeiramente com o incremento da força iônica da solução (BOWDEN et al., 1980). Estes dois comportamentos são indícios macroscópicos da formação de complexos de superfície de esfera interna do fósforo com a superfície da ferrihidrita (SPOSITO, 1989), assim como a alteração do pH no ponto de carga zero com a adição de fósforo na solução de equilíbrio (SPOSITO, 1989). O comportamento da adsorção de fósforo em ferrihidrita varia com a alteração das características da solução, pois os modelos empíricos não são suficientes para descrever estas mudanças. Por outro lado, os modelos químicos são apropriados para estas condições e descrevem o comportamento se ajustando muito bem aos dados de adsorção (GOLDBERG, 1992).

A aplicação de modelos de complexação de superfície na ferrihidrita é particularmente difícil por ela não apresentar uma estrutura totalmente conhecida. O conhecimento dos sítios de superfície é essencial à modelagem e à baixa cristalinidade e o reduzido tamanho do cristalito dificultam o estudo de sua estrutura (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Além disso, causa controvérsia quanto a sua organização estrutural (MICHEL et al., 2007).

A coprecipitação da ferrihidrita com metais, como está presente em ambientes naturais, dificulta ainda mais o estudo da sua estrutura e, conseqüentemente, o uso de modelos de complexação de superfície. Embora seja um sistema mais complexo, os modelos químicos também podem ser empregados em ferrihidritas coprecipitadas com metais. Isso pode ocorrer desde que sejam considerados constantes de complexação médias, que incluem os vários sítios presentes na superfície do mineral, assim como recomendado para solos (GOLDBERG, 1992).

Vários trabalhos têm sido realizados com ferrihidritas coprecipitadas. O principal objetivo destes trabalhos é identificar mudanças nas características estruturais da ferrihidrita com a adição de um metal. As principais características estudadas são tamanho do cristalito, morfologia, área superficial específica, reatividade de superfície, solubilidade, taxa de dissolução ácida e redutiva (GIOVANOLI & CORNELL, 1992; BONDIETTI et al., 1993; FORD et al., 1999; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Alguns trabalhos que estudam o comportamento adsorptivo da ferrihidrita utilizam ferrihidrita pura. Por isso, existe ainda uma lacuna de trabalhos a serem realizados no sentido de estudar a adsorção de fósforo em ferrihidritas substituídas com metais. Especialmente a modelagem do comportamento adsorptivo destes minerais em diferentes condições de pH, concentração inicial de fósforo e força iônica da solução. Principalmente por que o comportamento de óxidos de ferro menos cristalinos é diferente dos mais cristalinos (WANG et al., 2013).

No caso de óxidos de ferro que apresentam cristalinidade maior, como a goethita, hematita e magnetita, a substituição isomórfica do ferro por elementos com menor raio iônico pode aumentar a área superficial específica e reduzir a cristalinidade. O efeito disso pode ser um aumento de sua capacidade em adsorver fósforo. No caso da ferrihidrita, que já apresenta baixa cristalinidade e elevada área superficial específica, o efeito pode ser não significativo.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da coprecipitação de metais (Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)) na adsorção de fósforo em diferentes concentrações, valores de pH e forças iônicas, ajustando modelos de adsorção empíricos (Langmuir e Freundlich) e

químicos (Modelo da Capacitância Constante e Modelo de Tripla Camada Difusa modificado) aos dados.

### 3.4 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.4.1 Síntese das ferrihidritas

A síntese dos minerais utilizados nesse capítulo foi descrita no item 2.3.1 do capítulo 2.

#### 3.4.2 Adsorção de fósforo variando a concentração da solução inicial

Para determinar a adsorção de fósforo variando a concentração inicial de fósforo, uma série de 16 tubos de 50 mL foi preparada para cada amostra. A massa dos tubos vazios foi determinada e, em cada tubo, foram adicionados de 0,095 a 0,105 g de amostra. Cada tubo recebeu 20 mL de solução de P, na forma de tampão de fosfato  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , com a força iônica ajustada a  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$  com NaCl. As concentrações em mg de  $\text{P L}^{-1}$  foram: 0; 6; 12; 25; 50; 60; 80 e 95. Os tubos, então, foram agitados a 160 rpm por 24h em uma mesa agitadora horizontal. Depois foram centrifugados a 8.000 rpm. A solução sobrenadante foi filtrada a  $0,45 \mu\text{m}$ . A solução filtrada (solução de equilíbrio) foi estocada em frascos de polietileno. Nessa solução, foram determinados o pH (pHCe), em potenciômetro *Corning* modelo *Ion Analyzer 150*, e a concentração de fósforo por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, em um equipamento *Thermo* modelo *Iris*. A quantidade de fósforo adsorvida foi calculada pela diferença entre a concentração inicial e de equilíbrio.

#### 3.4.3 Dessorção de fósforo variando a concentração da solução inicial

O material remanescente nos tubos, após o experimento de adsorção variando a concentração inicial, foi utilizado no experimento de dessorção. Para tanto, a massa dos tubos foi aferida quando vazio e com a amostra + a solução intersticial após a retirada da solução sobrenadante. Então, cada tubo recebeu 20 mL da solução de NaCl  $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ . Depois, nas mesmas condições do experimento de adsorção, eles foram agitados por mais 24h, centrifugados, filtrados e a solução filtrada estocada em frascos de polietileno. Nessa solução, foram determinados o pH, em potenciômetro *Corning* modelo *Ion Analyzer 150*, e a concentração de fósforo por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado em um equipamento *Thermo* modelo *Iris*. Para determinação da perda de material e



controle dos erros na massa durante o experimento, os tubos com as amostras foram levados à estufa e a massa seca foi auferida. A quantidade de fósforo desorvida foi calculada pela diferença entre a concentração inicial (solução intersticial) e de equilíbrio.

#### **3.4.4 Adsorção de fósforo variando o pH e a força iônica**

Para determinar a adsorção de fósforo com a variação do pH, duas diferentes forças iônicas foram utilizadas 0,015 e 0,15 mol L<sup>-1</sup>, ajustadas com NaCl. Uma série de 16 tubos de 50 mL foi preparada para cada amostra, em cada força iônica. Em cada tubo, foram adicionados 0,100 ± 0,005 g de amostra. Então, os tubos receberam 20 mL de solução de P, na forma de tampão de fosfato NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, contendo 60 mg de P L<sup>-1</sup>. Em metade da série de 16 tubos, foram adicionados 0,01, 0,03, 0,04, 0,05, 0,1, 0,3, 0,4 ou 0,5 mL de solução HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Na outra metade, foram adicionados os mesmos volumes, mas de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>. O volume e a força iônica final foram ajustados com solução de NaCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

Os tubos, então, foram agitados a 160 rpm por 24h em uma mesa agitadora horizontal. Depois foram centrifugados a 8.000 rpm. A solução sobrenadante foi filtrada em a 0,45 µm. A solução filtrada (solução de equilíbrio) foi estocada em frascos de polietileno. Nessa solução foram determinados o pH e a concentração de fósforo com os mesmos equipamentos do item 3.3.3.

#### **3.4.5 Mobilidade eletroforética**

A mobilidade eletroforética foi determinada com o auxílio de um equipamento Zeta Meter 3.0 (Zeta Meter, Long Island City, NY). Para cada amostra, foram colocados, em um frasco de 1 L de vidro âmbar, 0,05g de amostra e 500 mL de uma solução de HCl 0,005 mol L<sup>-1</sup> com três diferentes concentrações de P: 0; 6 e 60 mg de P L<sup>-1</sup> (na forma de tampão de fosfato NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>). A força iônica foi ajustada para 0,015 mol L<sup>-1</sup> com NaCl. As amostras foram sonicadas por 30 minutos a uma potência de 100 W para aumentar a desagregação das amostras e diminuir os erros na medida.

Depois de preparada, a suspensão foi mantida com auxílio de um agitador magnético durante todo o experimento. O pH da solução foi ajustado em uma faixa de 2 (pH inicial) a 10 com solução de NaOH 0,015 mol L<sup>-1</sup>. A mobilidade eletroforética foi medida em pelo menos 10 valores intermediários de pH, com 10 medidas em cada ponto.

#### **3.4.6 Modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich)**

Os dados de concentração de equilíbrio e a quantidade de fósforo adsorvida, do experimento de adsorção variando a concentração inicial do elemento, foram utilizados para ajustar os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich que têm a seguinte forma:

Langmuir:

$$f\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{PMAC\beta Ce}{1+bCe} \quad (1)$$

onde,  $x$  é a massa do adsorbato;  $m$  é a massa do adsorbente;  $\beta$  é a constante de equilíbrio de Langmuir, geralmente ligada à energia de ligação;  $C_e$  é a concentração de adsorbato em solução;  $CMAP$  é a adsorção máxima com o aumento da concentração.

Freundlich:

$$f\left(\frac{x}{m}\right) = KfC_e^{(1/n)} \quad (2)$$

onde,  $x$  é a massa do adsorbato;  $m$  é a massa do adsorbente;  $K_f$  e  $n$  são constantes que variam com o adsorbente, o adsorbato e a temperatura;  $C_e$  é a concentração de adsorbato na solução.

Estes modelos permitiram a estimativa dos parâmetros: capacidade máxima de adsorção de fósforo ( $CMAP$ ) e energia de ligação ( $b$ ) para Langmuir e  $K_f$  e  $n$  para Freundlich. Estas determinações foram feitas com o auxílio do programa computacional ISOFIT (MATOTT & RABIDEAU, 2008) que utiliza um procedimento de regressão não linear chamado método dos mínimos múltiplos quadrados. Neste procedimento, também foram obtidos os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para cada modelo.

### 3.4.7 Modelos químicos de adsorção

Os dados de adsorção de fósforo variando o pH e a força iônica foram utilizados para ajustar modelos químicos de complexação de superfície com o auxílio do software FITEQL 4.0 (HERBELIN & WESTALL, 1999). Foram feitas tentativas de ajustes com dois modelos. O primeiro modelo ajustado foi o Modelo da Capacitância Constante (MCC) (STUMM et al., 1980). O segundo modelo foi da tripla camada difusa modificado (TLM) (DAVIS et al., 1978). Goldberg (1992) apresenta uma ampla revisão sobre os modelos.

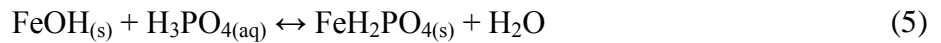
#### 3.4.7.1 Modelo da capacitância constante

O modelo da capacitância constante (STUMM et al., 1980) foi utilizado para descrever a adsorção de fósforo nas amostras de ferrihidrita. O programa de computador FITEQL 4.0 (HERBELIN & WESTALL, 1999) auxiliou no ajuste das constantes de complexação de superfície aos dados experimentais de adsorção de fósforo. Para tanto, foram utilizadas reações de protonação e desprotonação dos sítios dos metais (ferro e substituintes, representados por FeOH) e reações de formação de complexos de superfície de esfera interna monodentados e bidentados, como segue:

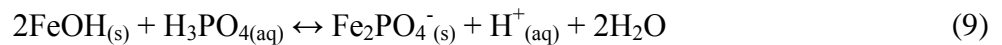
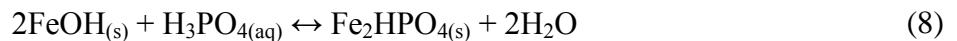
- 1) Reações de protonação e desprotonação dos sítios na superfície de reação dos óxidos de ferro:



- 2) Reações de formação de complexos de superfície de esfera interna monodentados:



- 3) Reações de formação de complexos de superfície de esfera interna bidentados:



onde, FeOH(s) representa os sítios de adsorção na superfície das ferrihidritas (ferro e outros metais substituintes). As constantes condicionais de equilíbrio intrínsecas para essas reações são:

- 1) Reações de protonação e desprotonação dos sítios na superfície de reação das ferrihidritas:

$$K^+(int) = \frac{[FeOH_2^+(s)]}{[FeOH(s)][H^+(aq)]} \exp \frac{F\Psi}{RT} \quad (10)$$

$$K^-(int) = \frac{[FeO^-(s)][H^+(aq)]}{[FeOH(s)]} \exp \frac{-F\Psi}{RT} \quad (11)$$

2) Reações de formação de complexos de superfície de esfera interna monodentados:

$$K^1(int) = \frac{[FeH_2PO_4(s)][H_2O]}{[FeOH(s)][H_3PO_4(aq)]} \quad (12)$$

$$K^2(int) = \frac{[FeHPO_4^-(s)][H^+(aq)][H_2O]}{[FeOH(s)][H_3PO_4(aq)]} \exp \frac{-F\Psi}{RT} \quad (13)$$

$$K^3(int) = \frac{[FePO_4^{2-}(s)][H^+(aq)]^2[H_2O]}{[FeOH(s)] + [H_3PO_4(aq)]} \exp \frac{-2F\Psi}{RT} \quad (14)$$

3) Reações de formação de complexos de superfície de esfera interna bidentados:

$$K^4(int) = \frac{[Fe_2HPO_4(s)] + [2H_2O]}{[FeOH(s)]^2 + [H_3PO_4(aq)]} \quad (15)$$

$$K^5(int) = \frac{[Fe_2PO_4^-(s)][H^+(aq)][H_2O]^2}{[FeOH(s)]^2 + [H_3PO_4(aq)]} \exp \frac{-F\Psi}{RT} \quad (16)$$

onde, colchetes representam concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ), e o termo exponencial é um fator de correção eletrostática de Coulomb, em que  $F$  é a constante de Faraday ( $\text{C mol}_c^{-1}$ ),  $\Psi$  é o potencial de superfície,  $R$  é constante molar de gás ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

A expressão do balanço de massa completo para os grupos funcionais de superfície para a adsorção de fósforo é:

$$[FeOH]_T = [FeOH] + [FeOH_2^+] + [FeO^-] + [FeH_2PO_4] + [FeHPO_4^-] + [FePO_4^{2-}] + [Fe_2HPO_4] + [Fe_2PO_4^-] \quad (17)$$

A expressão do balanço de carga para os grupos funcionais de superfície para a adsorção de fósforo é:

$$\sigma = [FeOH_2^+] + [FeO^-] + [FeHPO_4^-] + [FePO_4^{2-}] + [Fe_2PO_4^-] \quad (18)$$

onde,  $\sigma$  é a carga de superfície ( $\text{mol}_e \text{ L}^{-1}$ ) relacionada com o potencial de superfície pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{C A S E C_p}{F} \Psi \quad (19)$$

onde, C é a capacitância ( $\text{F m}^{-2}$ ), ASE é a área superficial específica ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e  $C_p$  é a densidade da suspensão dos sólidos ( $\text{g L}^{-1}$ ).

As constantes de protonação e desprotonação foram fixas em  $\log K_+(int) = 7,31$  e  $\log K_-(int) = -9,09$ . Estes valores estão dentro da amplitude das médias compiladas na literatura para óxidos de Fe obtidas por Goldberg & Sposito (1984). A densidade de sítios de superfície foi considerada como sendo a mesma para todas as ferrihidritas e o valor utilizado foi  $2,26 \text{ nm}^{-2}$ , retirado do trabalho de Dzombak & Morel (1990).

A qualidade do ajuste foi avaliada pela variância global ( $V_y$ ):

$$V_y = \frac{SQ}{GL} \quad (20)$$

onde, SQ é soma de quadrados e GL graus de liberdade (HERBELIN & WESTALL, 1999). Geralmente, valores de  $V_y$  entre 1 e 20 são considerados adequados para o ajuste de titulações simples (WESTALL, 1982). Porém, valores maiores podem ser determinados quando mais complexidade é adicionada ao modelo.

Intervalos de confiança para os valores de  $V_y$  com 5% de probabilidade foram calculados utilizando uma metodologia paramétrica (HELSEL & HIRSCH, 1995):

$$\frac{(n_Q n_P - n_R) V_y}{\chi^2_{1-\alpha/2}}, \frac{(n_Q n_P - n_R) V_y}{\chi^2_{\alpha/2}} \quad (21)$$

onde,  $n_Q$  – número de parâmetros ajustados;  $n_P$  – número de pontos;  $n_R$  – número de constantes ajustadas;  $\chi^2_{1-\alpha/2}$ ,  $\chi^2_{\alpha/2}$  – valor de chi-quadrado para os quartis inferior e superior, respectivamente.

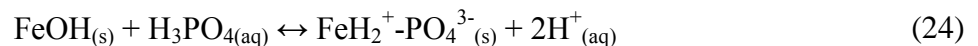
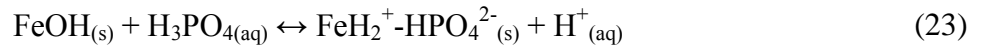
Uma série de trabalhos com experimentos espectroscópicos mostra a possibilidade de formação de complexos de superfície monocucleares (PERSSON et al., 1996), bidentados

(KHARE et al., 2007) ou a co-ocorrência dos dois tipos (CARABANTE et al., 2010). Portanto, todas as reações de complexação do fósforo expostas acima eram consideradas inicialmente, no processo de modelagem (reações 5 até 9). Se o ajuste convergia com todas as espécies, a modelagem se finalizava. Na maior parte dos casos, os modelos foram ajustados somente com algumas espécies. A adsorção total pode ser ajustada sem a inclusão de todas as espécies, pois pode existir uma maior formação de alguns complexos em relação aos outros (KHARE et al., 2007).

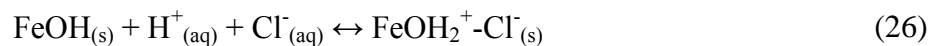
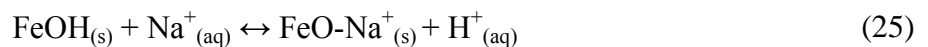
### 3.4.7.2 Modelo da tripla camada difusa modificado

O modelo da tripla camada difusa modificado (TLM) inclui, além das reações de formação de complexo de superfície de esfera interna, consideradas no MCC (reações de 3-9), as reações de formação de complexo de superfície de esfera externa, que apresentam a seguinte forma:

- 1) Reações de formação de complexos de superfície de esfera externa:



- 2) Reações de complexação de íons da solução salina utilizada para o ajuste da força iônica:



onde,  $\text{FeOH}_{(s)}$  representa os sítios de adsorção na superfície das ferrihidritas (ferro e outros metais substituintes). As constantes condicionais de equilíbrio intrínsecas para essas reações são:

- 1) Reações de formação de complexos de superfície de esfera externa:

$$K^6(\text{int}) = \frac{\text{FeH}_2^+ \text{-H}_2\text{PO}_4^-(\text{s})}{\text{FeOH}(\text{s}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})} \exp \frac{F(\Psi_o - \Psi_\beta)}{RT} \quad (27)$$

$$K^7(\text{int}) = \frac{\text{FeH}_2^+ \text{-HPO}_4^{2-}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq})}{\text{FeOH}(\text{s}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})} \exp \frac{F(\Psi_o - 2\Psi_\beta)}{RT} \quad (28)$$

$$K^8(\text{int}) = \frac{\text{FeH}_2^+ \text{-PO}_4^{3-}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq})}{\text{FeOH}(\text{s}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})} \exp \frac{F(\Psi_o - 3\Psi_\beta)}{RT} \quad (29)$$

2) Reações de complexação de íons da solução salina utilizada para o ajuste da força iônica:

$$K_{\text{Na}^+}(\text{int}) = \frac{\text{FeO-Na}^+(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq})}{\text{FeOH}(\text{s}) + \text{Na}^+(\text{aq})} \exp \frac{F(\Psi_\beta - \Psi_o)}{RT} \quad (30)$$

$$K_{\text{Cl}^-}(\text{int}) = \frac{\text{FeOH}_2^+ \text{-Cl}^-(\text{s})}{\text{FeOH}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})} \exp \frac{F(\Psi_o - \Psi_\beta)}{RT} \quad (31)$$

onde, colchetes representam concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ), e o termo exponencial é um fator de correção eletrostática de Coulomb, em que  $F$  é a constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ ),  $\Psi_o$  é o primeiro potencial de superfície,  $\Psi_\beta$  é o segundo potencial de superfície,  $R$  é constante molar de gás ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

A expressão do balanço de massa completo para os grupos funcionais de superfície para a adsorção de fósforo nesse modelo é:

$$\begin{aligned} [\text{FeOH}]_T = & [\text{FeOH}] + [\text{FeOH}_2^+] + [\text{FeO}^-] + [\text{FeH}_2\text{PO}_4] + [\text{FeHPO}_4^-] + [\text{FePO}_4^{2-}] + \\ & [\text{Fe}_2\text{HPO}_4] + [\text{Fe}_2\text{PO}_4^-] + [\text{FeO-Na}^+] + [\text{FeOH}_2^+ \text{-Cl}^-] + [\text{FeH}_2^+ \text{-H}_2\text{PO}_4^-] + \\ & [\text{FeOH}_2^+ \text{-HPO}_4^{2-}] + [\text{FeOH}_2^+ \text{-PO}_4^{3-}] \end{aligned} \quad (32)$$

Duas expressões de balanço de carga são requeridas para o modelo TLM:

$$\sigma_o = F/S_A \{ [\text{FeOH}_2^+] - [\text{FeO}^-] - [\text{FeHPO}_4^-] - 2[\text{FePO}_4^{2-}] - [\text{Fe}_2\text{PO}_4^-] - [\text{FeO-Na}^+] + [\text{FeOH}_2^+ \text{-Cl}^-] + [\text{FeOH}_2^+ \text{-H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{FeOH}_2^+ \text{-HPO}_4^{2-}] + [\text{FeOH}_2^+ \text{-PO}_4^{3-}] \} \quad (33)$$

$$\sigma_\beta = F/S_A \{ [\text{FeOH}_2^+] - [\text{FeO}^-] - [\text{FeHPO}_4^-] - 2[\text{FePO}_4^{2-}] - [\text{Fe}_2\text{PO}_4^-] - [\text{FeO-Na}^+] + [\text{FeOH}_2^+ \text{-Cl}^-] + [\text{FeOH}_2^+ \text{-H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{FeOH}_2^+ \text{-HPO}_4^{2-}] + [\text{FeOH}_2^+ \text{-PO}_4^{3-}] \} \quad (34)$$

onde,  $\sigma$  é a carga de superfície ( $\text{mol}_c \text{L}^{-1}$ ) definida como:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} \quad (35)$$

sendo,  $\sigma_H$  carga líquida protônica,  $\sigma_{is}$  carga resultante da formação de complexos de superfície de esfera interna e  $\sigma_{os}$  carga resultante da formação de complexos de superfície de esfera externa.

As constantes de protonação e desprotonação foram fixadas em  $\log K_{+}(\text{int}) = 7,35$  e  $\log K_{-}(\text{int}) = -9,09$ . Estes valores estão dentro da amplitude das médias compiladas na literatura para óxidos de Fe obtidas por Goldberg & Sposito (1984). A densidade de sítios de superfície foi considerada como sendo a mesma para todas as ferrihidritas e o valor utilizado foi  $2,26 \text{ nm}^{-2}$ , retirado do trabalho de Dzombak & Morel (1990).

A qualidade do ajuste também foi avaliada pela variância global ( $V_y$ ) (Equação 20) e intervalo de confiança (Equação 21). Do mesmo modo que para o MCC, todas as reações de complexação do fósforo eram consideradas inicialmente no processo de modelagem (reações 5 até 9 e 17 até 19). Se o ajuste convergia com todas as espécies, a modelagem se finalizava.



## 3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.5.1 Adsorção de fósforo variando a concentração na solução inicial

A adsorção de fósforo variando a concentração de equilíbrio foi determinada para todas as amostras de ferrihidrita (Figura 3.1). Todas as amostras apresentaram grande capacidade em adsorver fósforo. O aumento da concentração inicial de fósforo resultou em um acréscimo da quantidade adsorvida até uma concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. Após esta concentração, a quantidade adsorvida, por todas as amostras, tendeu a formar um patamar entre 10.000 e 12.000 mg kg<sup>-1</sup> até a máxima concentração inicial utilizada (95 mg L<sup>-1</sup>). Wang et al. (2013) determinaram comportamento semelhante, entretanto a adsorção estabilizou-se em cerca de 47.000 mg kg<sup>-1</sup>.

Quando analisadas em termos de massa (mg kg<sup>-1</sup>), as amostras de ferrihidrita não diferiram entre si, exceto a amostra F0,9Pb que apresentou, para as mesmas concentrações iniciais, maiores quantidades adsorvidas (Figura 3.1). Porém, quando a massa de amostra utilizada no experimento foi transformada em área superficial específica e a quantidade adsorvida em número de mols (mmol m<sup>-2</sup>), os resultados foram alterados (Figura 3.1). As amostras F0,9Pb e F7,6Cr apresentaram maiores e a amostra F0 menor quantidade adsorvida para uma mesma concentração de equilíbrio, ficando as outras amostras em uma posição intermediária. Este resultado mostra que, apesar de a coprecipitação de metais na superfície da ferrihidrita não causar um aumento da quantidade adsorvida por unidade de massa, ela pode aumentar a atividade da superfície deste mineral. A redução da área superficial específica pela coprecipitação com os metais pode estar associada a esta diferença.

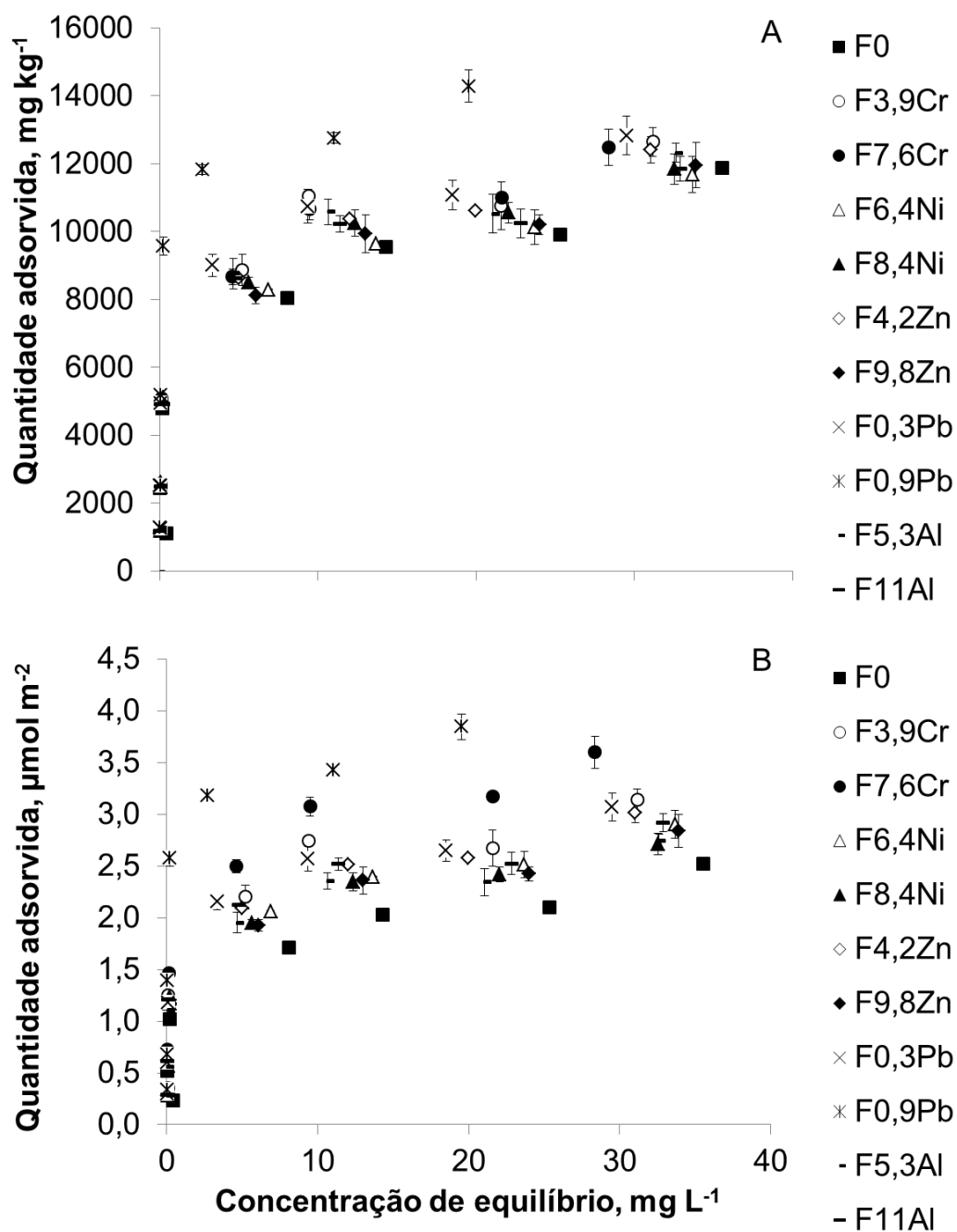


Figura 3.1 Adsorção de fósforo nas ferrihidritas variando a concentração de fósforo na solução inicial com base em massa (A) ou em número de mols por área (B).

### 3.5.2 Dessorção de fósforo variando a concentração na solução inicial

O aumento da concentração inicial de fósforo resultou em acréscimo também na dessorção do elemento (Figura 3.2). Todas as amostras dessorveram quantidades pequenas do fósforo adsorvido (no máximo 4%, 500 de 12.000 mg kg<sup>-1</sup>). As amostras mostraram comportamento diferente quanto à dessorção de fósforo. A amostra F0 apresentou maior dessorção. As quantidades dessorvidas, em valores absolutos, para todas as ferrihidritas, apresentaram a seguinte ordem decrescente: F0 > F4,2Zn > F7,6Cr > F9,8Zn > F0,3Pb > F5,3Al > F3,9Cr > F8,4Ni > F6,4Ni > F0,9Pb > F11Al (Figura 3.2).

As quantidades dessorvidas foram relacionadas com as quantidades adsorvidas para todas as ferrihidritas (Figura 3.3). O aumento nos patamares de adsorção resultou em redução nos patamares de dessorção. As amostras que apresentaram saturação por fósforo em maiores concentrações dessorveram menores quantidades de P. A amostra F0,9Pb adsorveu mais fósforo e também dessorveu menor quantidade. Por outro lado, a amostra F0 menor quantidade adsorveu e maior quantidade dessorveu. Este resultado foi maximizado com a transformação de massa de amostra (mg kg<sup>-1</sup>) por número de mols e área superficial específica (mmol m<sup>-2</sup>).

A maior adsorção e menor dessorção pela amostra F0,9Pb pode estar associada à menor cristalinidade que esta amostra apresenta. O raio iônico do chumbo é muito maior do que o do ferro, por isso, durante a síntese, esta amostra se precipitou de forma mais heterogênea, com uma estrutura mais desordenada. Este fato é confirmado pelos dados de difração de raios-X das amostras e pelo comportamento quanto à decomposição térmica (Capítulo 2). Além disso, existem evidências espectroscópicas recentes da formação de um complexo ternário entre o chumbo, que está ligado à superfície da ferrihidrita e o fosfato (TIBERG et al., 2013).

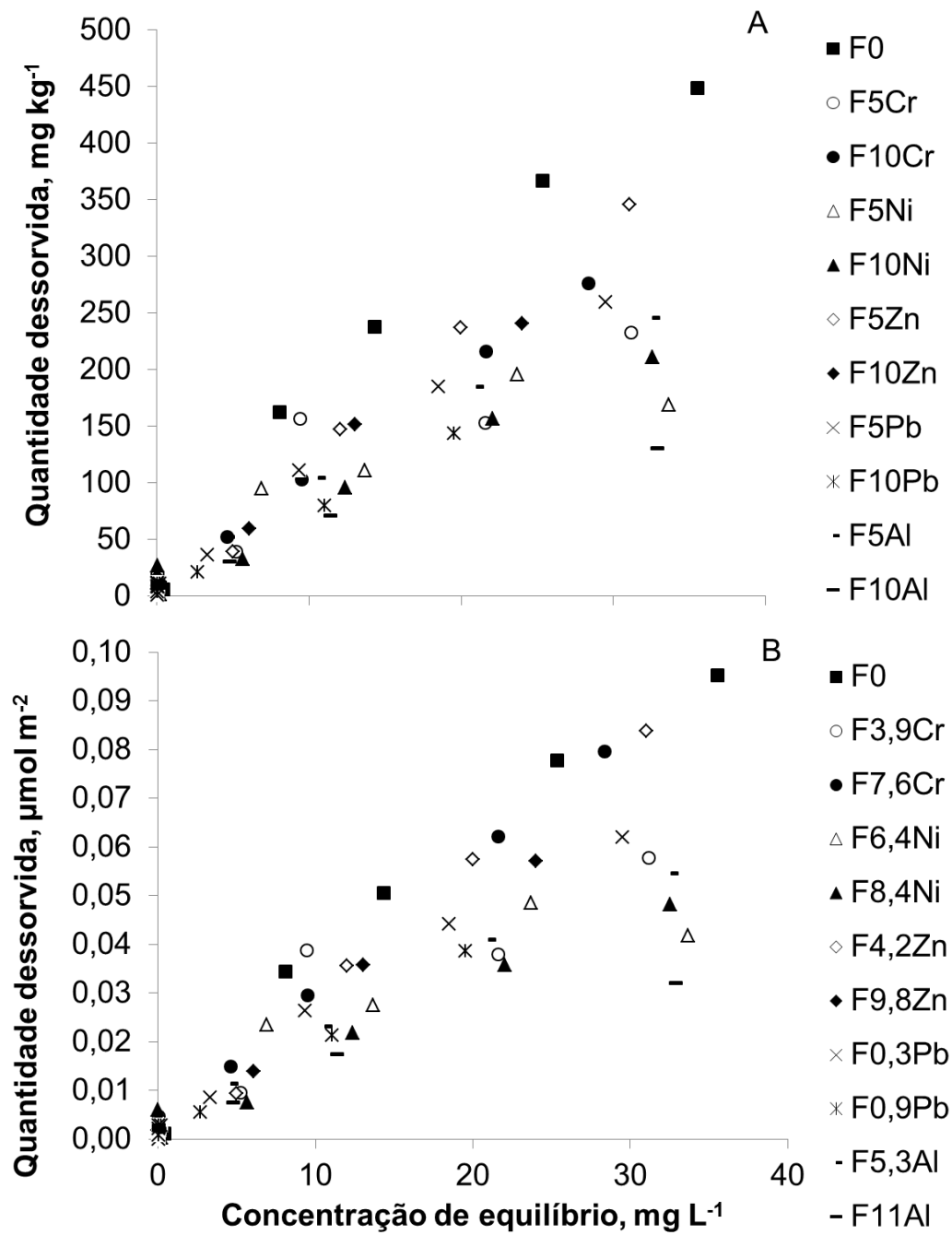


Figura 3.2 Dessorção de fósforo nas ferrihidritas variando a concentração inicial de fósforo, com base em massa (A) e em número de mols por área superficial (B).

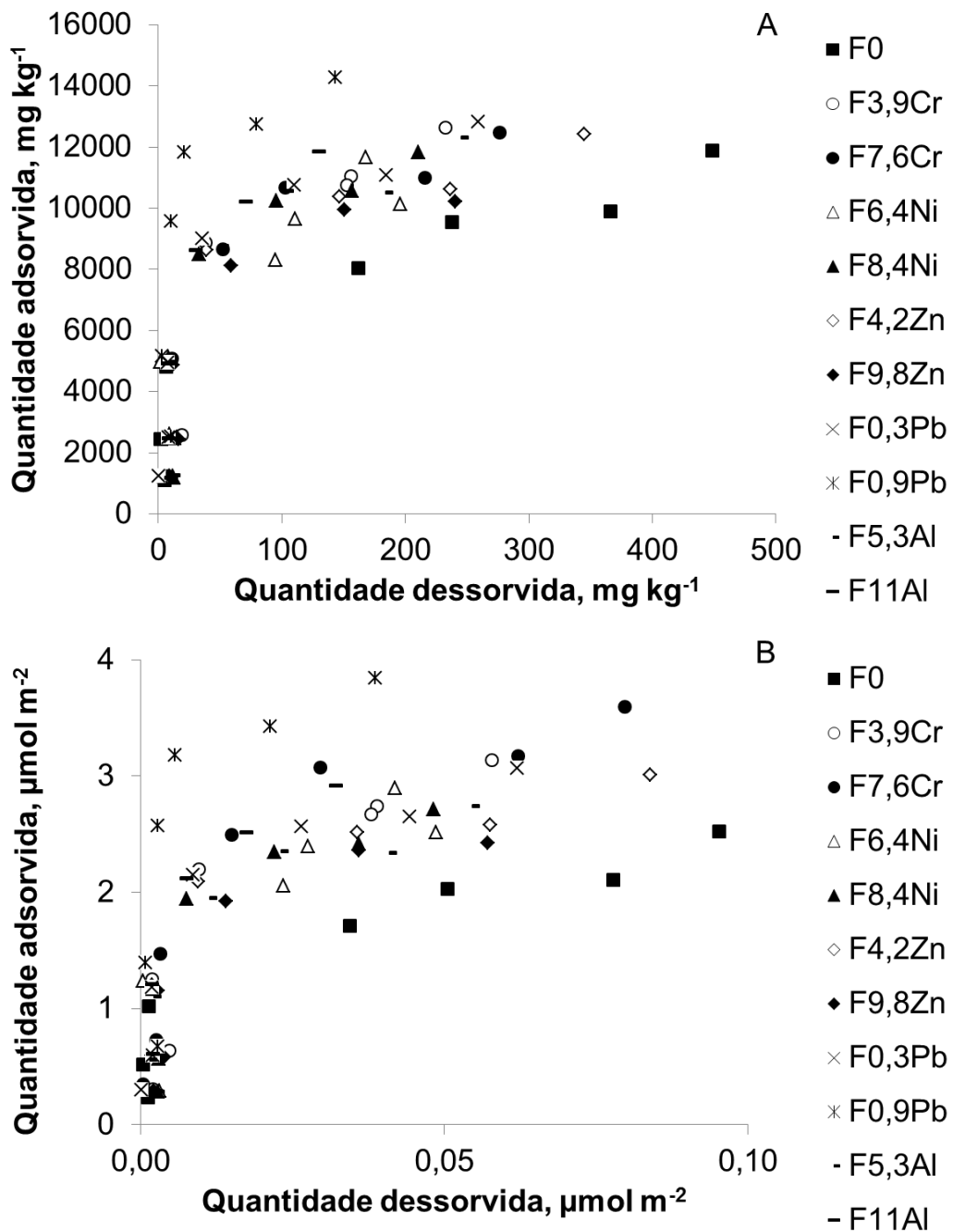


Figura 3.3 Dessorção de fósforo nas ferrihidritas variando a quantidade adsorvida, com base em massa (A) e em número de mols por área superficial (B).

### 3.5.3 Adsorção de fósforo variando o pH e a força iônica

Todas as amostras de ferrihidrita mostraram comportamento semelhante nos experimentos de envelope de adsorção para o fósforo (adsorção variando o pH da solução) (Figura 3.4). A adsorção de fósforo foi máxima (cerca de  $12.000 \text{ mg kg}^{-1}$ ) desde pH 2 até pH 7 para ambas as forças iônicas (0,015 e 0,15 M NaCl). Em pH maiores que 7, houve redução da adsorção de fósforo com o aumento nos valores de pH. Outros autores determinaram comportamento muito semelhante para ferrihidritas puras (ANTELO et al., 2010; MAO et al., 2012). Estes resultados mostram que, apesar de diferenças na estrutura das ferrihidritas causadas pela coprecipitação com metais, essas diferenças não foram suficientes para causar uma diferença perceptível em estudos macroscópicos de envelope de adsorção em diferentes forças iônicas. O comportamento da ferrihidrita, com relação aos outros óxidos de ferro mais cristalinos quanto a adsorção e dessorção de fósforo, ainda tem sido tema de estudo (WANG et al., 2013). O efeito da substituição isomórfica do ferro em outros óxidos de ferro mais cristalinos, como a goethita, já é conhecido há muito tempo e é claro em experimentos de adsorção com esse mineral (AINSWORTH et al., 1985; TORRENT et al., 1990; STRAUSS et al., 1997)

O comportamento das ferrihidritas foi diferente nas duas forças iônicas. Sob uma força iônica de 0,015 M NaCl, a adsorção atingiu 50% da máxima adsorção numa faixa de pH entre 8 e 10 (Figura 3.4). Já na força iônica 0,15 M NaCl, a adsorção de fósforo foi 50% da máxima em um pH próximo de 12 (Figura 3.4). Uma maior adsorção de fósforo variando o pH para a maior força iônica já foi observada por outros autores (BOWDEN et al., 1980). A adsorção de oxiânios, que formam complexos de superfície de esfera interna, não é afetada ou aumenta com o aumento com a força iônica. No caso do fósforo, como observado no presente trabalho, o aumento da força iônica promoveu o aumento da quantidade de fósforo adsorvido (Figura 3.4). Uma maior força iônica promove uma menor repulsão entre as cargas negativas da superfície do mineral e dos ânions a serem adsorvidos, pois os eletrólitos formam um escudo sob as cargas negativas de superfície (HIEMSTRA & VAN RIEMSDIJK, 1999).

As duas forças iônicas mostraram que, sob condições de pH de solos agrícolas (pH entre 5,5 e 6,5), as ferrihidritas apresentam a máxima adsorção de fósforo considerando uma faixa de força iônica entre 0,015 a 0,15M NaCl. Este resultado corrobora a importância de se conhecer o comportamento desse mineral, pois em ambiente natural ele pode controlar a disponibilidade de nutrientes, metais e poluentes (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

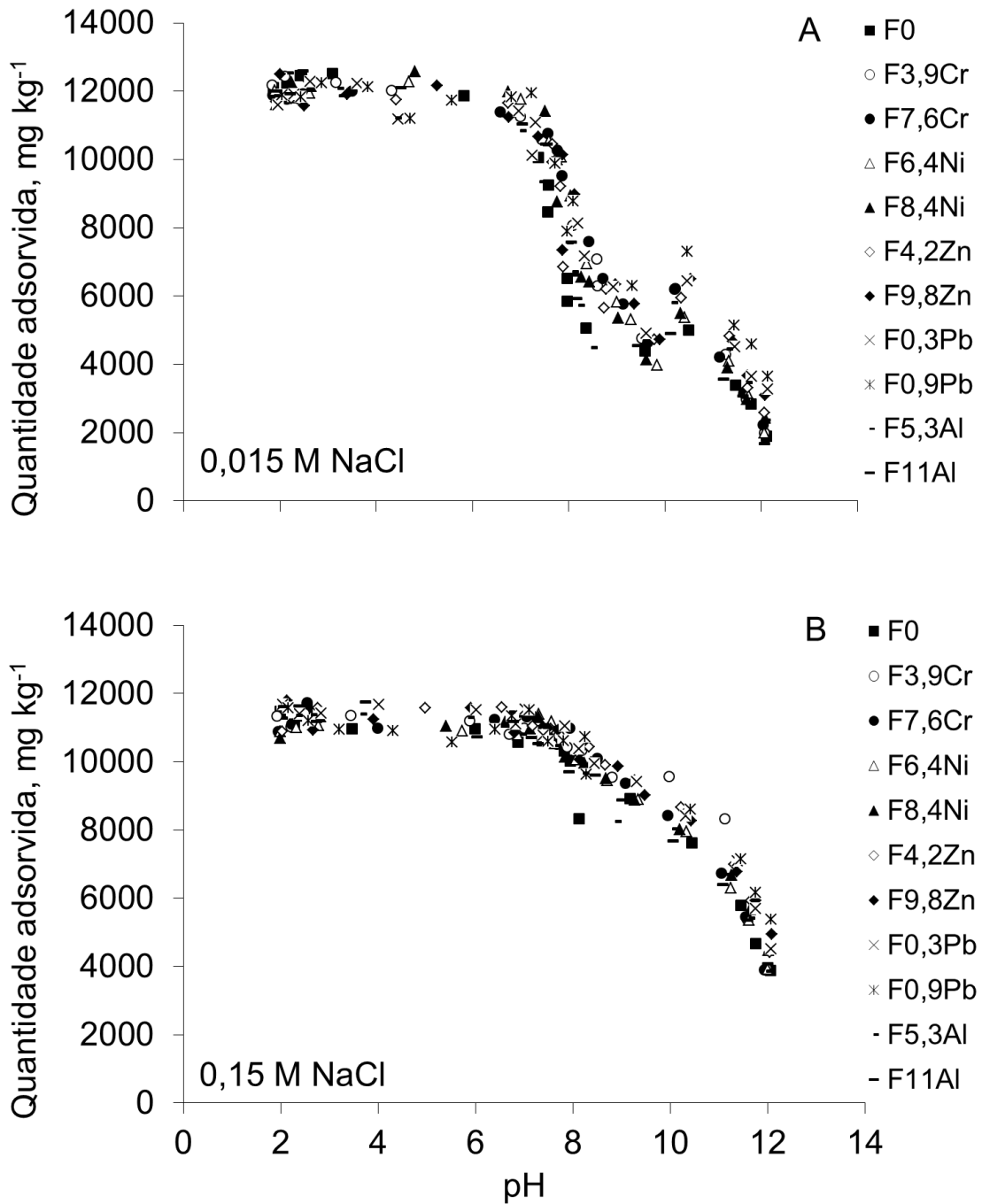


Figura 3.4 Adsorção de fósforo nas ferrihidritas com força iônica de 0,015 (A) e 0,15 M NaCl (B), variando o pH.

### 3.5.4 Mobilidade eletroforética

O pH no ponto de carga zero (PCZ), determinado pela mobilidade eletroforética, variou com a variação do substituinte (Figura 3.5 e Tabela 3.1). O valor médio do PCZ foi 6,77. Os valores de PCZ determinados para as amostras de ferrihidrita são menores do que os encontrados por outros autores para ferrihidritas puras, que geralmente são maiores do que 8,10 (Dzombak & Morel 1990; HIEMSTRA & RIEMSDIJK, 2009; WANG et al. 2013). Os valores de PCZ deste trabalho foram menores porque não foram determinados por titulação, assim como os dos trabalhos supracitados, haja vista que a agregação das amostras de ferrihidrita pode ter influenciado na mobilidade eletroforética, pois agregados apresentam uma tendência em se movimentar para o fundo do canal de leitura no equipamento de mobilidade eletroforética. Por outro lado, alguns autores já determinaram valores de PCZ próximos aos determinados neste experimento para ferrihidritas recém-sintetizadas (MAO et al., 2012). As amostras F9,8Zn e F0,9Pb que apresentaram um maior valor de PCZ (8,31 e 8,09, respectivamente).

O valor do PCZ médio, para as amostras de ferrihidrita na presença de 0, 6 e 60 mg de  $P L^{-1}$ , na solução inicial, foi 6,77, 4,66 e 3,30, respectivamente (Tabela 3.1). Na Figura 3.5, é possível observar esta alteração nos valores de PCZ com a adição de fósforo na solução inicial. A alteração nos valores PCZ com a adsorção de fósforo é uma evidência macroscópica da formação de complexos de superfície de esfera interna (SPOSITO, 1989). Este resultado é importante para embasar a utilização de complexos de superfície de esfera interna na modelagem química da adsorção de fósforo nestas amostras. A amplitude de variação do pH PCZ das ferrihidritas foi de 5,63 a 8,31, de 2,86 a 5,79 e de 2,33 a 4,33 na presença de 0, 6 e 60 mg de  $P L^{-1}$ , na solução inicial, respectivamente.



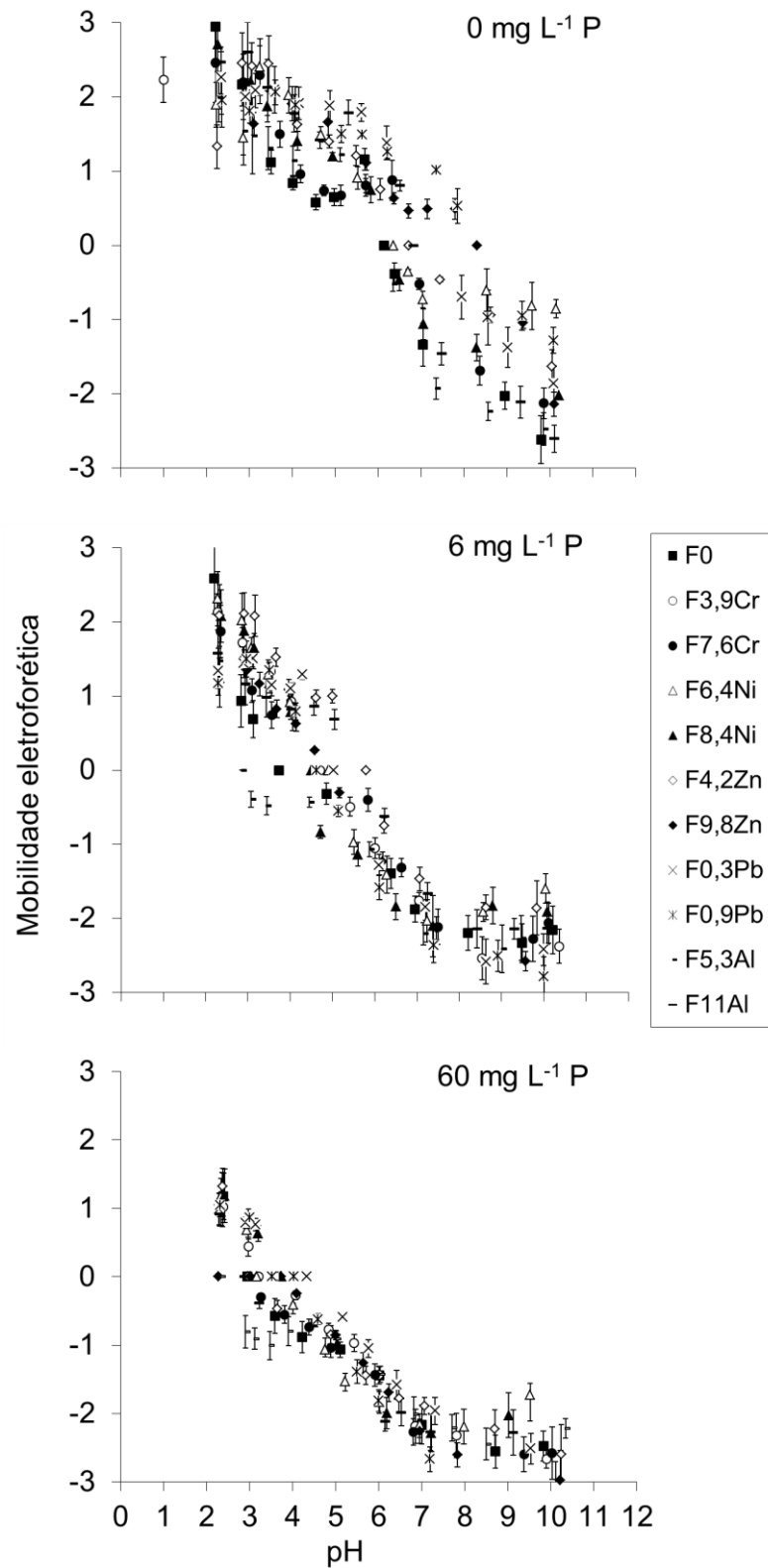


Figura 3.5 Mobilidade eletroforética das ferrihidritas variando a concentração de fósforo na solução.

Tabela 3.1 Valor do pH no ponto de carga zero para as amostras de ferrihidrita pura e substituídas com metais, tratadas com três concentrações de fósforo

Amostra	Concentração de P		
	0	6	60
	mg P L <sup>-1</sup>		
<b>F3,9Cr</b>	5,63	4,71	3,21
<b>F7,6Cr</b>	6,70	4,55	2,95
<b>F6,4Ni</b>	6,35	4,91	3,17
<b>F8,4Ni</b>	6,26	4,50	3,74
<b>F4,2Zn</b>	6,71	5,79	2,96
<b>F9,8Zn</b>	8,31	4,85	3,72
<b>F0,3Pb</b>	7,33	5,03	4,33
<b>F0,9Pb</b>	8,09	4,63	4,03
<b>F5,3Al</b>	6,10	2,86	2,33
<b>F11Al</b>	6,83	5,70	2,88
<b>F0</b>	6,14	3,74	2,95
<b>Mínimo</b>	<b>5,63</b>	<b>2,86</b>	<b>2,33</b>
<b>Máximo</b>	<b>8,31</b>	<b>5,79</b>	<b>4,33</b>
<b>Médio</b>	<b>6,77</b>	<b>4,66</b>	<b>3,30</b>

### 3.5.5 Modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich)

Os dados das isotermas de adsorção de fósforo (adsorção variando a concentração inicial de P) foram ajustados aos modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich) para todas as ferrihidritas (Tabela 3.2). Os dois modelos apresentaram um bom ajuste médio, sendo que os valores de coeficientes de determinação médios ( $R^2$ ) foram 0,90 tanto para o modelo de Langmuir quanto para Freundlich. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para o modelo de Freundlich foram maiores em 5, iguais em 3 e menores em 3 amostras comparados ao modelo de Langmuir. O ajuste do modelo de Langmuir apresentou tendência de subestimar a adsorção em concentrações mais elevadas (Figura 3.6).

Com o ajuste do modelo de Langmuir, são possíveis estimar dois parâmetros principais:  $\beta$  e CMAP (mg kg<sup>-1</sup>). O valor de  $\beta$  (L mg<sup>-1</sup>) relaciona-se com a energia de ligação do adsorbente pelo adsorbato e o valor de CMAP com a capacidade máxima de adsorção de fósforo. Os maiores valores de  $\beta$  foram encontrados para as amostras F0,9Pb, F11Al e F3,9Cr nessa ordem 6,20, 5,61 e 5,45 L mg<sup>-1</sup>, respectivamente. O menor valor determinado foi 0,43 para a amostra F0. As amostras que apresentaram maior energia de ligação dessorveram menos fósforo, mesmo tendo adsorvido mais como a F0,9Pb e F11Al. Por outro lado, a amostra F0 dessorveu maior quantidade de P mesmo com menor quantidade adsorvida

(Figuras 3.2 e 3.3). Portanto, o valor de  $\beta$  mostrou ser um bom parâmetro na estimativa da energia de ligação do fósforo com as ferrihidritas.

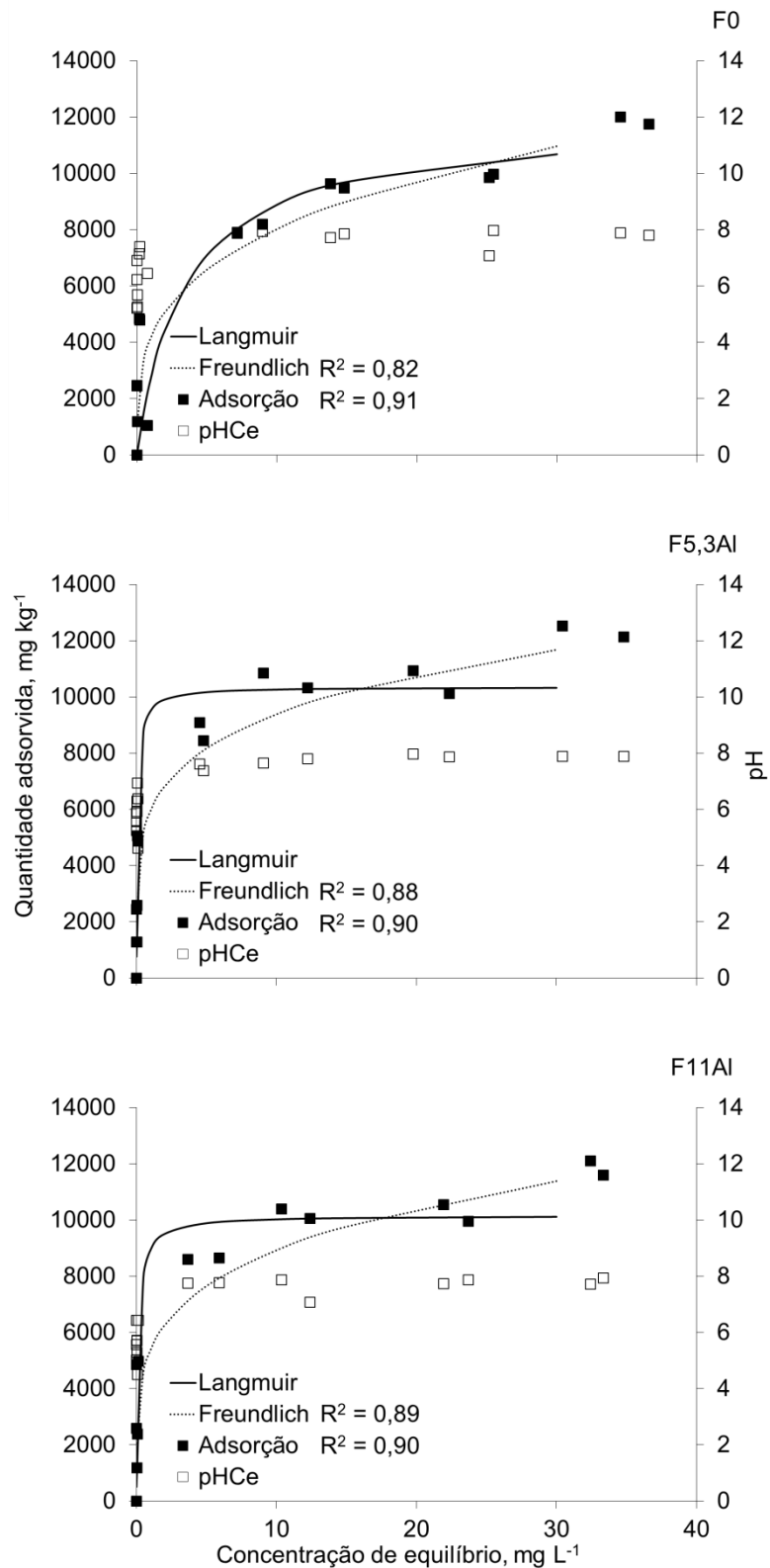


Figura 3.6 Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas e pH da solução de equilíbrio (pHCe).

Tabela 3.2 Parâmetros estimados pelo ajuste dos modelos empíricos de adsorção de Langmuir e Freundlich

Sample	Langmuir			Freundlich		
	$\beta$	CMAF	R <sup>2</sup>	Kf	n	R <sup>2</sup>
<b>F3,9Cr</b>	5,45	11.046	0,89	5.697	4,24	0,90
<b>F7,6Cr</b>	3,95	11.041	0,92	5.395	3,90	0,92
<b>F6,4Ni</b>	3,69	10.180	0,93	4.861	4,01	0,93
<b>F8,4Ni</b>	3,51	10.567	0,95	5.029	3,91	0,93
<b>F4,2Zn</b>	3,62	10.810	0,94	5.192	3,87	0,94
<b>F9,8Zn</b>	3,43	10.329	0,93	4.952	4,01	0,94
<b>F0,3Pb</b>	2,22	11.576	0,89	5.773	4,11	0,88
<b>F0,9Pb</b>	6,20	13.312	0,80	8.033	4,79	0,78
<b>F5,3Al</b>	3,59	10.859	0,89	5.525	4,24	0,90
<b>F11Al</b>	5,61	10.429	0,90	5.399	4,35	0,91
<b>F0</b>	0,43	11.344	0,88	4.271	3,55	0,91
<b>Mínimo</b>	<b>0,43</b>	<b>10.180</b>	<b>0,80</b>	<b>4.271</b>	<b>3,55</b>	<b>0,78</b>
<b>Máximo</b>	<b>6,20</b>	<b>13.312</b>	<b>0,95</b>	<b>8.033</b>	<b>4,79</b>	<b>0,94</b>
<b>Médio</b>	<b>3,79</b>	<b>11.045</b>	<b>0,90</b>	<b>5.466</b>	<b>4,09</b>	<b>0,90</b>

A maior CMAF foi determinada para a amostra F0,9Pb (13.312 mg kg<sup>-1</sup>) e o menor foi para F6,4Ni (10.180 mg kg<sup>-1</sup>). Os valores obtidos estão abaixo dos 47.000 mg kg<sup>-1</sup> obtidos por outros autores para ferrihidrita pura (WANG et al., 2013).

O modelo de Freundlich também mostrou bom ajuste, apesar de subestimar a adsorção em concentrações intermediárias, e resultou em um ajuste similar ao obtido por Langmuir para a maioria das amostras (Anexo C). O valor de Kf obtido como coeficiente do modelo de Freundlich apresentou correlação positiva com o valor de CMAF obtido por Langmuir ( $r = 0,83$ ,  $p < 0,05$ ).

Os valores de n obtidos pelo ajuste da equação de Freundlich estão relacionados com a heterogeneidade dos sítios de superfície do adsorbente (SPOSITO, 1980). De acordo com Sposito (1980), quanto maiores forem estes valores maior é a heterogeneidade dos sítios de superfície das amostras. Se  $n=1$ , o modelo de Langmuir não poderia ser utilizado para descrever a adsorção. No presente trabalho, a amostra que apresentou maior valor de n foi F0,9Pb (4,79), sendo que o menor valor foi determinado para amostra F0 (3,55). Estes valores corroboram com os dados do valor de  $\beta$  obtido pelo modelo de Langmuir, que também foi maior para a amostra F0,9Pb (6,20). Além disso, mostram o que foi determinado nos experimentos com difração de raios-X, indicando a menor cristalinidade e capacidade de adsorção da amostra F0,9Pb e menor da amostra F0.

Tanto o modelo de Langmuir quanto o de Freundlich mostraram ser bons para fins de comparação da capacidade que as ferrihidritas apresentam em adsorver o fósforo e estimar a capacidade de adsorver fósforo e a energia de ligação com que o fósforo fica retido. Entretanto, nenhum dos dois modelos fornece informações sobre os prováveis mecanismos de reação envolvendo o adsorbato e o adsorbente e se ajustam apenas a uma condição de pH e força iônica. Portanto, estes modelos não são adequados para descrever o comportamento das amostras sob condições de variação nas características do sistema químico, como já observado por Goldberg (1992).

### 3.5.6. Modelos químicos de adsorção

#### 3.5.6.1 Modelo da capacitância constante

O modelo da capacitância constante foi ajustado ao envelope de adsorção para todas as amostras de ferrihidrita (Anexo D). O ajuste para as amostras F0, F5,3Al e F11Al está exposto na Figura 3.7.

Para o experimento feito sob força iônica de 0,015M NaCl, o ajuste foi realizado otimizando duas constantes de complexação  $\text{LogK}^1(\text{int})$  e  $\text{LogK}^3(\text{int})$ , relativas à formação dos complexos monodentado biprotonado ( $\text{FeH}_2\text{PO}_4$ ) e totalmente desprotonado ( $\text{FePO}_4^{2-}$ ) (Tabela 3.3). Quando sob uma força iônica de 0,15M NaCl, o complexo monodentado monoprotonado foi adicionado ( $\text{FeHPO}_4^-$ ) ao modelo e, com isso, foi otimizada a constante de complexação  $\text{Log K}^2(\text{int})$ .

Os valores das constantes de complexação de superfície para estas espécies são apresentadas na Tabela 3.3. Para o experimento com menor força iônica, os valores mínimos das constantes  $\text{LogK}^1(\text{int})$  e  $\text{LogK}^3(\text{int})$  (9,54 e -1,25, respectivamente) foram determinados para a amostra F0, assim como o maior erro associado ao modelo  $V_y$ . Por outro lado, os maiores valores para as mesmas constantes foram determinados para a amostra F0,9Pb (11,46 e 0,69, respectivamente).

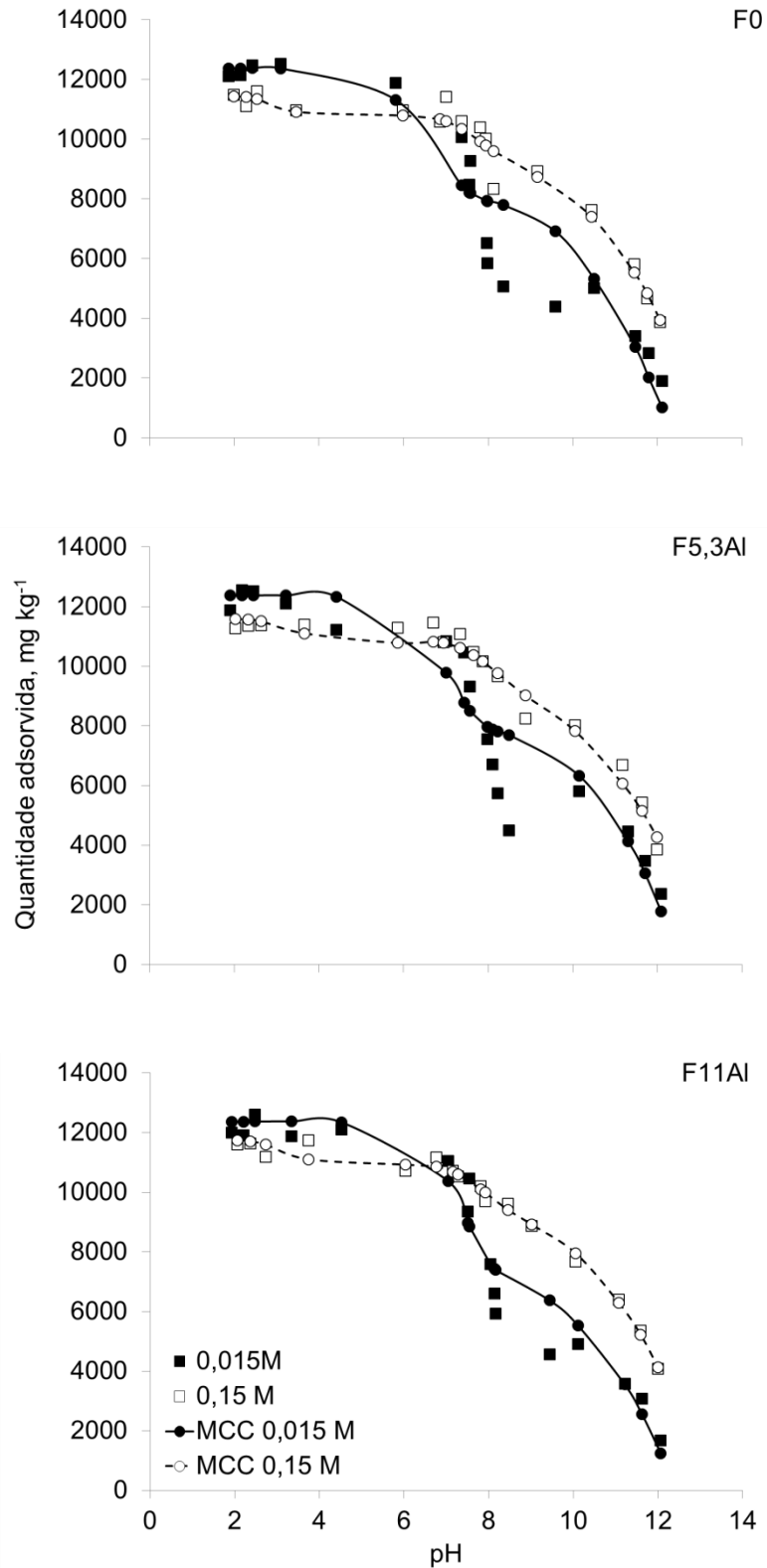


Figura 3.7 Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH.



Tabela 3.3 Constantes de complexação de superfície obtidas pelo ajuste do modelo da capacitância constante aos dados de adsorção variando o pH e a força iônica da solução (utilizando área superficial determinada pelo método BET)

Amostra	LogK <sup>1</sup> (int)	LogK <sup>3</sup> (int)	Vy	I.C.	LogK <sup>1</sup> (int)	LogK <sup>2</sup> (int)	LogK <sup>3</sup> (int)	Vy	I.C.
	0,015M				0,15M				
	FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	FeHPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	FePO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
F3,9Cr	10,67	-0,80	89	53-190	9,84	7,92	0,17	62	36-137
F7,6Cr	11,43	-0,41	61	36-130	10,48	8,11	0,57	48	28-107
F6,4Ni	10,91	-0,91	234	138-498	9,34	6,98	0,61	21	12-46
F8,4Ni	10,47	-1,07	371	220-791	11,47	n.c.	0,75	69	43-163
F4,2Zn	10,64	-0,58	209	124-446	9,62	7,30	0,99	29	17-63
F9,8Zn	10,71	-0,42	213	126-453	9,53	7,17	1,23	11	6-24
F0,3Pb	10,76	-0,24	163	97-348	9,72	7,18	1,03	24	14-52
F0,9Pb	11,46	0,69	42	25-89	10,37	8,46	1,87	21	12-46
F5,3Al	10,02	-0,81	434	257-925	9,23	6,18	0,32	24	14-53
F11Al	10,36	-1,07	173	102-369	8,87	5,82	0,15	6	4-14
F0	9,54	-1,25	530	313-1129	8,67	5,74	0,15	26	15-57
<b>Mínimo</b>	<b>9,54</b>	<b>-1,25</b>	<b>42</b>		<b>8,67</b>	<b>5,74</b>	<b>0,15</b>	<b>6</b>	
<b>Máximo</b>	<b>11,46</b>	<b>0,69</b>	<b>530</b>		<b>11,47</b>	<b>8,46</b>	<b>1,87</b>	<b>69</b>	
<b>Médio</b>	<b>10,63</b>	<b>-0,62</b>	<b>229</b>		<b>9,74</b>	<b>7,09</b>	<b>0,71</b>	<b>31</b>	

Vy = variância; I.C. = intervalo de confiança no nível de 95% de probabilidade; n.c. = o modelo não convergiu quando esta espécie foi inserida.

Para o experimento com maior força iônica, os valores mínimos das três constantes  $\text{LogK}^1(\text{int})$ ,  $\text{LogK}^2(\text{int})$  e  $\text{LogK}^3(\text{int})$  foram determinados para a F0 (8,67; 5,74 e 0,15, respectivamente), e os valores máximos para a F0,9Pb (10,37; 8,46 e 1,87, respectivamente). Devido ao fato de que as constantes de complexação obtidas nesse trabalho serem condicionais, é difícil comparar o seu valor numérico com o das constantes obtidas por outros autores (Goldberg, 1992). Entretanto, é possível observar seu comportamento numérico, que deve apresentar uma ordem decrescente da mais protonada para a menos protonada. Goldberg & Traina (1987) também obtiveram resultados semelhantes utilizando o MCC para ajustar as mesmas três espécies de fósforo na superfície de goethita (9,13; 5,98 e -0,21, respectivamente).

Os maiores valores de constante de complexação para a amostra F0,9Pb e os menores para a amostra F0 são compatíveis com os dados de adsorção e dessorção de fósforo variando o pH (Figuras 3.1, 3.2 e 3.3). O valor maior destas constantes significa maior estabilidade dos complexos de superfície o que pode resultar em menor dessorção e maior adsorção.

A habilidade do modelo da capacitância constante em descrever a adsorção de fósforo nas ferrihidritas variando o pH foi semelhante para todas as amostras. O ajuste do MCC para os dados de adsorção foi melhor para o experimento com maior força iônica. O erro associado ao modelo ( $V_y$ ) para o experimento com força iônica 0,015M NaCl foi em média 229. Por outro lado, o  $V_y$  médio para o experimento com maior força iônica foi 31, que corresponde a um erro 87 % menor. Este resultado mostra a maior capacidade do MCC em descrever a adsorção de elementos em força iônica mais alta. Para a amostra F8,4Ni, na maior força iônica, o complexo  $\text{FeHPO}_4^-$  não convergiu no MCC (Tabela 3.3). Este fato não é um indicativo de que este complexo não ocorra, pois o programa utiliza de uma aproximação matemática que limita o número de interações para obtenção dos resultados. O ajuste matemático utilizado no FITQEL é uma ótima ferramenta para o entendimento do comportamento da relação adsorbato/adsorbente, desde que se conheçam as possibilidades químicas reais do sistema.

Os dados de adsorção variando os valores de pH também foram ajustados utilizando uma área superficial específica (ASE) hipotética de  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Tabela 3.4). Este valor foi sugerido por Dzombak & Morel (1990) como um valor representativo para ferrihidritas. Entretanto, a alteração no valor da ASE afetou os valores das constantes de complexação, pois o seu cálculo depende da densidade de sítios que é um atributo de superfície. De forma geral, houve redução nos valores das constantes, mais evidente nas relativas às espécies mais desprotonadas ( $\text{LogK}^2(\text{int})$  e  $\text{LogK}^3(\text{int})$ ).

A utilização de um valor de ASE diferente do determinado reduziu a qualidade do ajuste (Tabela 3.3 e 3.4). Quando comparado o ajuste com a ASE determinada com a atribuída, os valores de  $V_y$  foram maiores para todas as amostras e apresentaram intervalo de confiança em uma faixa acima. Os resultados mostram a importância na determinação da ASE. O processo de modelagem química é complexo e pode ter sua qualidade comprometida pela não determinação da ASE.

Tabela 3.4 Constantes de complexação de superfície obtidas pelo ajuste do modelo da capacitância constante aos dados de adsorção variando o pH e a força iônica da solução (utilizando área superficial de 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)

Amostra	LogK <sup>1</sup> (int)		LogK <sup>3</sup> (int)		Vy	I.C.	LogK <sup>1</sup> (int)		LogK <sup>2</sup> (int)		LogK <sup>3</sup> (int)		Vy	I.C.
	0,015M		0,15M				0,15M		0,15M					
	FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					FeH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	FeHPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	FePO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					
<b>F3,9Cr</b>	9,58	-3,50	457	270-974			9,27	3,79	-2,38	16	9-35			
<b>F7,6Cr</b>	10,17	-3,51	454	268-967			9,68	4,25	-2,57	11	6-24			
<b>F6,4Ni</b>	9,85	-3,74	896	530-1909			9,11	3,74	-2,51	37	22-82			
<b>F8,4Ni</b>	9,51	-3,82	1100	650-2344			9,34	nc	-2,37	77	48-183			
<b>F4,2Zn</b>	9,44	-3,43	822	486-1752			9,29	3,83	-2,27	23	13-51			
<b>F9,8Zn</b>	9,45	-3,29	795	470-1694			9,21	3,68	-2,11	72	42-159			
<b>F0,3Pb</b>	9,56	-3,15	725	429-1545			9,37	3,74	-2,22	35	20-77			
<b>F0,9Pb</b>	9,91	-2,68	234	138-499			9,31	4,15	-2,07	30	17-66			
<b>F5,3Al</b>	9,08	-3,55	1229	727-2619			9,63	nc	-2,46	73	46-174			
<b>F11Al</b>	9,38	-3,71	716	423-1526			9,08	2,22	-2,53	107	62-236			
<b>F0</b>	8,92	-4,01	1420	840-306			9,04	1,62	-2,45	124	72-274			
<b>Mínimo</b>	<b>8,92</b>	<b>-4,01</b>	<b>234</b>				<b>9,04</b>	<b>1,62</b>	<b>-2,57</b>	<b>11</b>				
<b>Máximo</b>	<b>10,17</b>	<b>-2,68</b>	<b>1420</b>				<b>9,68</b>	<b>4,25</b>	<b>-2,07</b>	<b>124</b>				
<b>Médio</b>	<b>9,53</b>	<b>-3,49</b>	<b>804</b>				<b>9,30</b>	<b>3,45</b>	<b>-2,36</b>	<b>55</b>				

Vy = variância; I.C. = intervalo de confiança no nível de 95% de probabilidade; n.c. = o modelo não convergiu quando esta espécie foi inserida.

### 3.5.6.2 Modelo da tripla camada difusa modificado - TLM

Para todas as amostras qualquer combinação das reações de complexação (monodentado ou bidentados) não resultou em convergência no ajuste. Então, as mesmas reações que convergiram para o MCC foram utilizadas para o TLM. Os valores das constantes de equilíbrio obtidos no ajuste do MCC foram inseridos no FITEQL 4.0 e considerados fixos para obtenção do modelo. Embora o TLM não convergiu, os modelos obtidos, com os valores das constantes do MCC, resultaram em um modelo muito próximo do obtido com o MCC. Este resultado pode ter ocorrido pelo fato de o TLM apresentar maior número de constantes para ser ajustado, que aumenta o erro e reduz a possibilidade de convergência no programa computacional FITEQL 4.0.

## 3.6 CONCLUSÕES

O pH no ponto de carga zero médio para as amostras de ferrihidrita foi 6,77, 4,66 e 3,30 na presença de 0, 6 e 60 mg de P L<sup>-1</sup>, respectivamente. A redução do pH no ponto de carga zero foi uma das evidências macroscópicas da formação de complexos de superfície de esfera interna do P com as ferrihidritas.

A amostra F0,9Pb diferiu das demais por apresentar maior capacidade máxima de adsorção (13.312 mg kg<sup>-1</sup>).

Na faixa de pH de solos agrícolas (< 6,5), todas as amostras apresentaram adsorção máxima nas duas forças iônicas (0,015 e 0,15 M NaCl). O valor de pH para 50 % da adsorção foi acima de 8 para todas as amostras nas duas forças iônicas (0,015 e 0,15 M NaCl).

Os modelos empíricos de adsorção de Langmuir e Freundlich se ajustaram aos dados com altos coeficientes de determinação médios ( $R^2 = 0,90$ , ambas).

O modelo da capacitância constante se ajustou aos dados e foi melhor para a maior força iônica (0,15 M NaCl), pois apresentou variância 7 vezes menor ( $V_y = 229$  e  $V_y = 31$ , para 0,015 e 0,15M NaCl, respectivamente). O maior número de parâmetros ajustáveis (inicialmente 8) foi limitante para o ajuste do modelo da tripla camada difusa.

A determinação da área superficial específica é fundamental para a qualidade do ajuste dos modelos químicos. O intervalo de confiança dos erros nos modelos ajustados com a área determinada foi maior do que os encontrados para uma área atribuída de 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

### 3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AINSWORTH, C. C.; SUMNER, M. E.; HURST, V. J. Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption: I. Adsorption and isotopic exchange. **Soil Science Society American Journal**, v. 49, p. 1142-1149, 1985.

ANTELO, J.; FIOL, S.; PEREZ, C.; MARINO, S.; ARCE, F.; GONDAR, D.; Lopez, R. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 347, p. 112–119, 2010.

ARAI, Y.; SPARKS, D. L. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite–water interface. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 241, p. 317–326, 2001.

BONDIETTI, G.; SINNIGER, J.; STUMM, W. The reactivity of Fe(III) (hydr)oxides effects of ligands in inhibiting the dissolution. **Colloids and Surfaces A**, v. 79, p. 157-167, 1993.

BOWDEN, J. W.; NAGARAJAH, S.; BARROW, N. J.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable- charge mineral surface. **Australian Journal of Soil Research**, v. 18, n. 1, p.49-60, 1980.

CARABANTE, I.; GRAHN, M.; HOLMGREN, A.; HEDLUND, J. In situ ATR-FTIR studies on the competitive adsorption of arsenate and phosphate on ferrihydrite. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 351, n. 2, p. 523-531, 2010.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 658 p., 2003.

DAVIS, J. A.; R. O. JAMES; LCCKIE, J. O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 63, p. 48-99, 1978.

DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. **Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide**. New York: Wiley, 1990.

FORD, R. G.; KEMNER, K. M.; BERTSCH, P. M. Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel- and lead-ferrihydrite coprecipitates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 39–48, 1999.

GIOVANOLI, R.; CORNELL, R. M. Crystallization of metal substituted ferrihydrites. **Zeitschrift für Pflanzenernähr Bodenk**, v. 155, p. 455-460, 1992.

GOLDBERG, S. Use of surface complexation models in soil chemical systems. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Advances in Agronomy**. Newark: Academic Press, Inc, v. 47, 1992, p. 233–329.

GOLDBERG, S.; SPOSITO, G. A chemical model of phosphate adsorption by soils: 1. Reference oxide minerals. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, p. 772-778, 1984.

GOLDBERG, S.; TRAINA, S. J. Chemical modeling of anion competition on oxides using the constant capacitance model-mixed-ligand approach. **Soil Science Society of America Journal**, v. 51, n. 4, p. 929-932, 1987.

HELSEL, D. R.; HIRSCH R. M. **Statistical Methods in Water Resources**. Elsevier. 1995.

HERBELIN, A. L.; WESTALL, J. C. **FITEQL 4.0: A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data**. Report 99-0a, Corvallis: Department of Chemistry, Oregon State University, 1999.

HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W.H. Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 210, p. 182-193, 1999.

HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H. A surface structural model for ferrihydrite I: sites related to primary charge, molar mass, and mass density. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, p. 4423-4436, 2009.

KHARE, N.; MARTIN, J. D.; HESTERBERG, D. Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprinting. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, p. 4405-4415, 2007.

MAO, Y.; PHAM, A. N.; XIN, X.; WAITE, T. D. Effects of pH, floc age and organic compounds on the removal of phosphate by pre-polymerized hydrous ferric oxides. **Separation and Purification Technology**, v. 91, n. 3, p. 38 - 45, 2012.

MATOTT, L. S.; RABIDEAU, A. J. ISOFIT: A program for fitting sorption isotherms to experimental data. **Environmental Modelling & Software**, v. 23, p. 670-676, 2008.

MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo**, Parte I - Conceitos básicos. Viçosa: SBCS, 2009, 695p.

MICHEL, F. M.; EHM, L.; ANTAO, S. M.; LEE, P. L.; CHUPAS, P. J.; LIU, G.; STRONGIN, D. R.; SCHOONEN, M. A. A.; PHILLIPS, B. L.; PARISE, J. B. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. **Science**, v. 316, p. 1726-1729, 2007.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1999. 399p.

PARFITT, A. J.; ATKINSON, R. L. Phosphate adsorption on Goethite ( $\alpha$ -FeOOH). **Nature**, v. 264, p. 740-742, 1976.

PARFITT, R. L.; ATKINSON, R. J.; SMART, R. St. C. The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 39, p. 837-841, 1975.

PERSSON, P.; NILSSON, N.; SJOBORG, S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide aqueous interface. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 177, p. 263-275, 1996.

- SCHULZE, D. G. **The identification of iron oxides by differential x-ray diffraction and the influence of aluminum substitution on the structure of goethite.** 1982. 167p. (Tese Ph.D.)-Weihenstephan, Lehrstuhl für Bodenkunde der Technischen Universität München, 1982.
- SPOSITO, G. Derivation of the Freundlich Equation for Ion Exchange Reactions in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, p. 652-654, 1980.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils.** New York: Oxford University Press, 277 p., 1989.
- STRAUSS, R.; BRÜMMER, G. W.; BARROW, N. J. Effects of crystallinity of goethite: II. rates of sorption and desorption of phosphate. **European Journal Soil Science**, v. 48, p. 101-114, 1997.
- STUMM, W.; KUMMERT, R.; SIGG, L. A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. **Croatica Chemica Acta**, v. 53, p. 291-312, 1980.
- TEJEDOR-TEJEDOR, M. I.; ANDERSON, M. A. Protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. **Langmuir**, v. 6, p. 602–611, 1990.
- TIBERG, C.; SJÖSTEDT, C.; PERSSON, I.; GUSTAFSSON, J. P. Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 120, p. 140–157, 2013.
- TORRENT, J.; BARRON, V.; SCHWERTMANN, U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. **Soil Science Society American Journal**, v. 54, p. 1007-1012, 1990.
- WANG, X.; LIU, F.; TAN, W.; LI, W.; FENG, X.; SPARKS, D. L. characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: comparison with well-crystalline Fe (Hydr)Oxides. **Soil Science**, v. 178, n. 1, p. 1-11, 2013.
- WESTALL, J. C. **FITEQL A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data: Version 2.0.** Department of Chemistry, Oregon State University, 1982.
- WHITE, G.N.; DIXON, J.B. Kaolin-Serpentine minerals In: AMONETTE, J.E.; BLEAM, W.F.; SCHULZE, D.G. & DIXON, J.B. (Eds.). **Soil Mineralogy With Environmental Applications.** Madison: Soil Science Society of America, 2002. p.389-414.



## CAPÍTULO 4

Modelagem da adsorção de chumbo em ferrihidritas-2 linhas coprecipitadas com Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III), tratadas e não tratadas com fósforo

## Modelagem da adsorção de chumbo em ferrihidritas-2 linhas coprecipitadas com Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III), tratadas e não tratadas com fósforo

### 4.1 RESUMO

O chumbo é um metal pesado que está presente nos solos e pode causar sérios danos à saúde animal e humana. A disponibilidade de chumbo em ambientes naturais pode ser controlada pela presença de oxihidróxidos de ferro (óxidos de ferro). A ferrihidrita destaca-se nesse sentido. O conhecimento do comportamento da ferrihidrita quanto à adsorção de chumbo é importante, pois tem muitas aplicações ambientais. Existe uma lacuna de trabalhos quanto à adsorção de chumbo em ferrihidritas coprecipitadas com metais e a interação entre este fenômeno e a presença de ânions como o fósforo, principalmente, quanto ao comportamento deste mineral em diferentes condições de pH, força iônica e concentração de chumbo. Por isso, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência da coprecipitação de metais e do tratamento com fósforo na adsorção de chumbo ajustando modelos empíricos (Langmuir e Freundlich) e químicos (modelo da capacitância constante e modelo de tripla camada difusa modificado) aos dados. Para tanto, foram sintetizadas amostras de ferrihidrita pura (F0) e coprecipitadas com menor ou maior concentração de Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III) (F3,9Cr, F7,6Cr, F4,2Zn, F9,8Zn, F6,4Ni, F8,4Ni, F0,3Pb, F0,9Pb, F5,3Al e F11Al, respectivamente). Nestas amostras, tratadas e não tratadas com fósforo, foram realizados experimentos de adsorção de chumbo variando a concentração inicial, o pH e a força iônica. Os dados de adsorção variando a concentração inicial mostraram a formação de um patamar apenas para 3 amostras (F0, F7,6Cr e F11Al) em valores que variaram de 10.000 a 20.000 mg kg<sup>-1</sup>. As ferrihidritas mostraram comportamento muito semelhante quando foram submetidas às diferentes condições de pH e força iônica. A adsorção de chumbo aumentou com o aumento do pH e foi máxima em valores de pH acima de 5,5. As amostras F0,3Pb e F0,9Pb liberaram chumbo para a solução em valores de pH menores do que 4, provavelmente provenientes da dissolução ácida parcial do mineral ou de chumbo adsorvido à superfície durante a síntese. Os experimentos de mobilidade eletroforética mostraram o aumento das cargas positivas com a adição de chumbo na solução inicial. Tanto os dados de adsorção variando o pH e força iônica quanto os de mobilidade eletroforética indicaram que o chumbo é adsorvido à superfície das ferrihidritas pela formação de complexos de superfície de esfera interna. O modelo da capacitância constante (MCC) ajustou-se aos dados de adsorção com a utilização de somente um complexo de esfera interna bidentado. O modelo da tripla camada difusa apresentou um erro menor, provavelmente, porque foi possível inserir um maior

número de espécies (1 bidentada, 1 monodentada e 1 complexo de esfera externa). A coprecipitação da ferrihidrita com os diferentes metais não afetou o ajuste dos modelos químicos se comparados as ferrihidrita pura, exceto às amostras F0,3Pb e F0,9Pb que liberaram chumbo nos experimentos de envelope de adsorção.

**Palavras-chave:** Modelos de complexação de superfície. Modelo da capacitância constante. Modelo da tripla camada modificado. Adsorção de chumbo. Tratamento com fósforo. Ferrihidritas sintéticas.

## Lead adsorption modeling on 2 lines-ferrihydrates coprecipitated with two concentrations of Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III), phosphorus treated or untreated

### 4.2 ABSTRACT

Lead is a heavy metal that is present in the soils and can cause serious damage to animal and human health. The availability of lead in natural environments can be controlled by the presence of iron oxihydroxides. Ferrihydrate stands out accordingly. The knowledge on the ferrihydrate adsorption behavior is important because it has many environmental applications. There is a lack of studies using coprecipitated ferrihydrates, as they occur naturally, as well as the interaction of lead and phosphorus. Therefore, with this aim 11 samples of this mineral were synthesized. Pure (F0) and coprecipitated were synthesized. For synthetic samples, the metals initial concentration was 5 or 10 mol% for Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) or Al(III). The final metal content differs from the initial and presented variation among the samples: F3.9Cr, F7.6Cr, F4.2Zn, F9.8Zn, F6.4Ni, F8.4Ni, F0.3Pb, F0.9Pb, F5.3Al e F11Al, for ferrihydrate-content-metal. In these samples sorption experiments varying the initial concentration (0 to 350 mg Pb L<sup>-1</sup>), pH (2 to 12) and ionic strength (0.015 and 0.15 M NaCl) were performed. At the same time the experiments were carried out in phosphorus treated and untreated samples. Empirical models (Langmuir and Freundlich) were adjusted to adsorption data as well as surface complexation models Constant Capacitance Model - CCM and modified Triple Layer Model - TLM). Adsorption data showed that just three samples (F0, F7.6Cr and F11Al) achieved the maximum adsorption capacity, in amounts ranging from 10,000 to 20,000 mg kg<sup>-1</sup>. The ferrihydrates showed very similar behavior when they were subjected to different conditions of pH and ionic strength. The adsorption of lead increased with increasing pH and was maximal at pH values above 5.5 (precipitation occur above this pH). In pH values lower than 4, F0.3Pb and F0.9Pb samples released lead to solution, probably from the partial acid dissolution of the mineral or lead adsorbed to the surface during synthesis. Electrophoretic mobility experiments showed increase of positive charges when lead was added to solution. Both envelope (adsorption data varying the pH) varying the ionic strength and electrophoretic mobility indicated the formation of inner sphere complexes. Constant capacitance model (CCM) fit to adsorption data using only one inner sphere bidentate complex. Triple layer model showed a lower global variance, probably because it was possible to insert a larger number of species (1 bidentate, 1 monodentate and 1 outer sphere complex). Coprecipitation of ferrihydrate with different metals and treatment with phosphorus did not affect the fitting of

chemical and empirical models comparing to pure ferrihydrite, with the exceptions of lead samples.

**Keywords:** Synthetic Ferrihydrites. Empirical Models. Surface complexation models. Constant Capacitance Model. Triple Layer Model.

### 4.3 INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e os sistemas aquáticos com metais pesados, especialmente a de chumbo, são um sério problema pelo mundo todo (HERNBERG, 2000). O chumbo pode causar sérios danos cerebrais e ao sistema nervoso central, resultando em problemas de comportamento, dificuldades de aprendizado e outros problemas médicos conhecidos há muito tempo (HERNBERG, 2000). Em ambientes naturais, como nos solos, os oxihidróxidos de ferro (óxidos de ferro) têm fundamental importância no controle da disponibilidade de metais, devido sua alta capacidade de adsorver estes metais e ampla ocorrência, especialmente em solos mais intemperizados (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Neste sentido, dentre os óxidos de ferro, destacam-se os pobremente cristalinos, como a ferrihidrita. Além de apresentar maior área superficial específica e reatividade do que outros óxidos de ferro mais cristalinos (WANG et al., 2013), a ferrihidrita destaca-se por ser menos estável, podendo ser dissolvida, reduzida e recristalizada dando origem aos óxidos de ferro mais cristalinos, como a goethita e a hematita (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

A contaminação de seres vivos com chumbo está mais associada à especiação deste metal do que aos teores totais dele no solo (ALLEN et al., 1980), haja vista que as espécies solúveis estão prontamente disponíveis. Por isso, vários estudos têm sido realizados de modo a utilizar modelos empíricos e químicos que se ajustem aos dados de adsorção com diversas condições de pH, concentração de chumbo e força iônica de forma a conhecer o comportamento deste metal no ambiente (MANCEAU et al., 1992; SCHEINOST et al., 2001; DYER et al., 2003; TRIVEDI et al., 2003; FAN et al., 2005; XU et al., 2006; REICH et al., 2010). De acordo com Goldberg (1992), os modelos empíricos fornecem a descrição de dados de adsorção sem considerar uma base teórica. Por outro lado, conforme a mesma autora, um modelo químico busca descrever um sistema químico utilizando informações sobre propriedades químicas consistentes com esse sistema.

O principal fator limitante para a aplicação de modelos de complexação de superfície (químicos) em ferrihidritas é a baixa cristalinidade e reduzido tamanho do cristalito, que causa ainda hoje discussões a respeito de sua estrutura cristalina (COMBES et al., 1989, 1990; DRITS et al., 1993; MANCEAU, 2009, 2011; MAILLOT et al., 2011). Sem o conhecimento da estrutura cristalina ou com a ocorrência de diversos sítios de superfície, as constantes de complexação ajustadas para as reações de superfície devem ser consideradas como um valor médio para diversos sítios (GOLDBERG, 1992).

A dificuldade em se conhecer os sítios que estão sendo formados na superfície de ferrihidritas é ainda maior quando se tem a substituição isomórfica do ferro por outros elementos na estrutura da ferrihidrita. A substituição isomórfica é muito comum em ambientes naturais, especialmente porque quando os óxidos de ferro estão se precipitando existem diversos metais em solução com raio iônico próximo ao do ferro (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003). Embora não exista evidência direta da incorporação de elementos na estrutura de ferrihidritas, têm sido possível identificar diversas evidências indiretas (GIOVANOLI & CORNELL, 1992; FORD et al. 1999).

Vários trabalhos têm sido realizados com ferrihidritas coprecipitadas. O principal objetivo destes trabalhos é identificar mudanças nas características estruturais da ferrihidrita com a adição de um metal. As principais características estudadas são tamanho do cristalito, morfologia, área superficial específica, reatividade de superfície, solubilidade, taxa de dissolução ácida e redutiva (GIOVANOLI & CORNELL, 1992; BONDIETTI et al., 1993; FORD et al., 1999; CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

Os trabalhos até então realizados para estudar o comportamento da ferrihidrita quanto à adsorção de chumbo utilizam ferrihidritas sem substituição isomórfica (MANCEAU et al., 1992; SCHEINOST et al., 2001; DYER et al., 2003; TRIVEDI et al., 2003; FAN et al., 2005; XU et al., 2006; REICH et al., 2010; WANG et al., 2013).

Manceau et al. (1992) determinaram, para o chumbo em ferrihidrita, utilizando espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), complexos bidentados. Outros autores também já determinaram a presença de complexos bidentados para o chumbo em ferrihidrita (SCHEINOST et al., 2001; XU et al., 2006). Por outro lado, Reich et al. (2010), utilizando o modelo da tripla camada difusa, conseguiram um ótimo ajuste utilizando somente complexos monodentados. Os autores tentaram ajustar os complexos bidentados, mas o ajuste obtido foi muito inferior, concluindo que isso talvez tenha tido relação com a menor razão adsorbato/adsorbente utilizada por eles. Também utilizando o modelo da tripla camada difusa, Dyer et al. (2003) conseguiram um bom ajuste utilizando o par de complexos monodentado e bidentado.

Trivedi et al. (2003), com o auxílio da técnica de XAS, para estudar a adsorção de chumbo em ferrihidritas, concluíram que em valores de pH maiores que 5 existia a predominância de complexo bidentado. Enquanto em valores de pH menores que 5 a geometria que forneceu o melhor ajuste aos dados de XAS foi a que continha as espécies bidentada e monodentada, sendo que o primeiro foi determinado em duas conformações diferentes (com o átomo de chumbo mais próximo ou mais distante dos dois de ferro).

O envelope de adsorção de chumbo em ferrihidrita geralmente forma uma curva sigmóide que atinge patamar máximo em valores de pH menores do que 6, apresentando 50% da adsorção em pH ( $pH_{50}$ ) cerca de 4,5 (DYER et al., 2003; TRIVEDI et al., 2003; FAN et al., 2005) podendo ser até menor do que 3, se a concentração de chumbo na solução for menor (REICH et al., 2010). Embora apresente grande dependência dos valores de pH e da concentração de chumbo em solução, a força iônica da solução parece não ter muito efeito na adsorção de chumbo em ferrihidrita (TRIVEDI et al., 2003; FAN et al., 2005; XU et al., 2006; REICH et al., 2010). Entretanto, a força iônica pode influenciar no ajuste de espécies de superfície. Dyer et al. (2003) precisaram ajustar um parâmetro de atividade da superfície da ferrihidrita para diminuir a dependência de um par de espécies de superfície com os eletrólitos em solução.

Constantes de complexação para as espécies químicas ajustadas para sistemas químicos simples, como o de adsorção de chumbo em ferrihidritas puras, podem não ser os mesmos que para sistemas mais complexos, como a adsorção de chumbo na presença de metais competidores ou interação de ânions como o fosfato ou o sulfato na superfície de ferrihidritas (SWEDLUND et al., 2003; TIBERG et al., 2013).

Tiberg et al. (2013), utilizando XAS, determinaram a alteração dos tipos de complexo que o chumbo formava com a ferrihidrita sem e com tratamento com o fósforo. De acordo com os autores, na presença de fósforo, o chumbo forma complexos ternários de superfície que precisam ser considerados na modelagem química deste metal de modo a descrever apropriadamente o seu comportamento entre a fase sólida e solúvel.

A coprecipitação da ferrihidrita com outros metais também é um fenômeno que pode modificar as constantes de complexação de superfície. Neste sentido, embora existam diversos estudos do mecanismo de adsorção de chumbo em ferrihidrita, ainda têm-se uma lacuna de trabalhos a serem realizados no sentido de estudar a adsorção de chumbo em ferrihidritas coprecipitadas com metais e tratadas com fósforo, em especial a modelagem do comportamento adsortivo destes minerais em diferentes condições de pH, a concentração inicial de chumbo e a força iônica da solução, principalmente porque o comportamento de óxidos de ferro menos cristalinos pode ser diferente dos mais cristalinos (WANG et al., 2013). Haja vista que, no caso de óxidos de ferro que apresentam maior cristalinidade, como a goethita, hematita e maghemita, a substituição isomórfica do ferro por elementos com menor raio iônico pode aumentar a área superficial específica e reduzir a cristalinidade. O efeito disso pode ser o aumento de sua capacidade em adsorver chumbo. No caso da ferrihidrita, que



já apresenta baixa cristalinidade e elevada área superficial específica, o efeito pode ser não significativo.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da coprecipitação de metais (Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II) e Al(III)) em ferrihidrita no tratamento com fósforo, na adsorção de chumbo em diferentes concentrações do elemento, valores de pH e forças iônicas, ajustando modelos empíricos (Langmuir e Freundlich) e químicos (Modelo da Capacitância Constante e Modelo de Tripla Camada Difusa modificado) aos dados.

## **4.4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.4.1 Síntese das ferrihidritas**

As amostras de ferrihidrita utilizadas nesse capítulo foram sintetizadas de acordo com metodologia apresentada no item 2.3.1 do capítulo 2.

### **4.4.2 Tratamento das amostras de ferrihidrita com fósforo**

Todas as amostras de ferrihidritas foram tratadas com fósforo com quantidade suficiente para atingir a capacidade máxima de adsorção de fósforo, determinada com a utilização do parâmetro CMAP do modelo empírico de adsorção (Capítulo 3).

### **4.4.3 Adsorção de chumbo variando a concentração inicial**

Para determinar a adsorção de chumbo variando a concentração inicial, uma série de 24 tubos de 50 mL foi preparada para cada amostra de ferrihidrita tratada e não tratada com fósforo. Em cada tubo, foram adicionados de 0,095 a 0,105 g de amostra. Em duplicata, cada tubo recebeu 20 mL de solução de Pb, na forma de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . As concentrações utilizadas foram: 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 20; 40; 100; 150; 200; 250; 350  $\text{mg L}^{-1}$ ; e 0,015 M NaCl. Os tubos, então, foram agitados a 160 rpm por 24h em uma mesa agitadora horizontal. Depois foram centrifugados a 8.000 rpm. A solução sobrenadante foi filtrada a 0,45  $\mu\text{m}$ . A solução filtrada (solução de equilíbrio) foi estocada em frascos de polietileno. O pH da solução de equilíbrio foi 4,1. Nessa solução, foi determinada a concentração de chumbo por espectroscopia de absorção atômica, utilizando-se um espectrofotômetro modelo *GBC 932 - AA*.

#### **4.4.4 Adsorção de chumbo variando o pH e a força iônica**

Para determinar a adsorção de chumbo com a variação do pH, duas diferentes forças iônicas foram utilizadas (0,015 e 0,15 M) e ajustadas com NaCl. Uma série de 16 tubos de 50 mL foi preparada para cada amostra, em cada força iônica. Em cada tubo, foram adicionados de 0,095 a 0,105 g de amostra. Então os tubos receberam 20 mL de solução de Pb, na forma de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , contendo 200 mg de  $\text{Pb L}^{-1}$ . Em metade da série de 16 tubos, foram adicionados 0,01, 0,03, 0,04, 0,05, 0,1, 0,3, 0,4, ou 0,5 mL de solução HCl 1M. Na outra metade foram adicionados os mesmos volumes, mas de NaOH 1M. O volume e a força iônica final foram ajustados com solução de NaCl 1M.

Os tubos, então, foram agitados a 160 rpm por 24h em uma mesa agitadora horizontal. Depois foram centrifugados a 8.000 rpm. A solução sobrenadante foi filtrada a 0,45  $\mu\text{m}$ . A solução filtrada (solução de equilíbrio) foi estocada em frascos de polietileno. Nessa solução, foram determinados o pH, em potenciômetro *Corning* modelo *Ion Analyzer 150*, e a concentração de chumbo por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado em um equipamento *Thermo* modelo *Iris*.

#### **4.4.5 Mobilidade eletroforética**

A mobilidade eletroforética foi determinada da mesma forma descrita no capítulo 3 item 3.3.5 utilizando agora três diferentes concentrações de Pb: 0, 20 e 200 mg de  $\text{Pb L}^{-1}$ , na forma de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

#### **4.4.6 Modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich)**

Os modelos empíricos de Langmuir e Freundlich foram determinados para o chumbo utilizando-se a mesma metodologia descrita no capítulo 3 no item 3.3.6.

#### **4.4.7 Modelos químicos de adsorção**

Os dados de adsorção de chumbo variando o pH e a força iônica foram utilizados para ajustar modelos químicos de complexação de superfície com o auxílio do software FITEQL4.0 (HERBELIN & WESTALL, 1999). Foram feitas tentativas de ajustes com dois modelos. O primeiro modelo ajustado foi o Modelo da Capacitância Constante (MCC) (STUMM et al., 1980). O segundo modelo foi o da tripla camada difusa modificado (TLM) (DAVIS et al., 1978). Goldberg (1992) apresenta uma ampla revisão sobre os modelos.

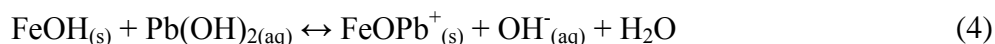
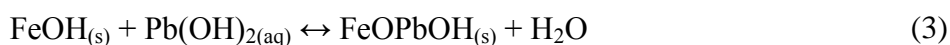
#### 4.4.7.1 Modelo da capacitância constante

O modelo da capacitância constante (STUMM et al., 1980) foi utilizado para descrever a adsorção de chumbo nas amostras de ferrihidrita. O programa de computador FITEQL4.0 (HERBELIN & WESTALL, 1999) foi utilizado para ajustar as constantes de complexação de superfície aos dados experimentais de adsorção de chumbo. Para tanto, foram utilizadas reações de protonação e desprotonação dos sítios dos metais (ferro e substituintes, representados por FeOH) e reações de formação de complexos de superfície de esfera interna monodentados e bidentados, como segue:

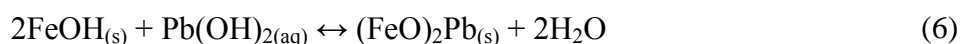
- 1) Reações de protonação e desprotonação dos sítios na superfície de reação dos óxidos de ferro:



- 2) Reações de formação de complexos de superfície de esfera interna monodentados:



- 3) Reações de formação de complexos de superfície de esfera interna bidentados:



onde,  $\text{FeOH}_{(s)}$  representa os sítios de adsorção na superfície das ferrihidritas (ferro e outros metais substituintes). As constantes condicionais de equilíbrio intrínsecas para essas reações são:

- 1) Reações de protonação e desprotonação dos sítios na superfície de reação dos óxidos de ferro:

$$K^+(\text{int}) = \frac{[\text{FeOH}_2^+_{(s)}]}{[\text{FeOH}_{(s)}][\text{H}^+_{(aq)}]} \exp \frac{F\Psi}{RT} \quad (8)$$

$$K^-(int) = \frac{[FeO^-(s)][H^+(aq)]}{[FeOH(s)]} \exp \frac{-F\Psi}{RT} \quad (9)$$

2) Reações de formação de complexos de superfície de esfera interna monodentados:

$$K^1(int) = \frac{[FeOPbOH][H_2O]}{[FeOH(s)][Pb(OH)_2(aq)]} \quad (10)$$

$$K^2(int) = \frac{[FeOPb^+(s)][OH^-(aq)][H_2O]}{[FeOH(s)][Pb(OH)_2(aq)]} \exp \frac{F\Psi}{RT} \quad (11)$$

3) Reações de formação de complexos de superfície de esfera interna bidentados:

$$K^3(int) = \frac{[(FeO)_2Pb(s)] + [2H_2O]}{[FeOH(s)]^2 + [Pb(OH)_2(aq)]} \quad (13)$$

onde, colchetes representam concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ), e o termo exponencial é um fator de correção eletrostática de Coulomb, em que F é a constante de Faraday ( $\text{C mol}_c^{-1}$ ),  $\Psi$  é o potencial de superfície, R é constante molar de gás ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e T é a temperatura absoluta (K).

A expressão do balanço de massa completo para os grupos funcionais de superfície para a adsorção de chumbo é:

$$[FeOH]_T = [FeOH] + [FeOH_2^+] + [FeO^-] + [FeOPbOH] + [FeOPb^+] + [(FeO)_2Pb] \quad (15)$$

A expressão do balanço de carga para os grupos funcionais de superfície para a adsorção de chumbo é:

$$\sigma = [FeOH_2^+] + [FeO^-] + [FeOPb^+] \quad (16)$$

onde,  $\sigma$  é a carga de superfície ( $\text{mol}_c \text{L}^{-1}$ ) relacionada com o potencial de superfície pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{C_{ASEC_p}}{F} \Psi \quad (17)$$

onde, C é a capacitância ( $F m^{-2}$ ), ASE é a área superficial específica ( $m^2 g^{-1}$ ) e  $C_p$  é a densidade da suspensão dos sólidos ( $g L^{-1}$ ).

As constantes de protonação e desprotonação foram fixas em  $\log K_{+}(int) = 7,35$  e  $\log K_{-}(int) = -9,09$ . Estes valores estão dentro da amplitude de médias compiladas na literatura para óxidos de Fe obtidas por Goldberg & Sposito (1984). A densidade de sítios de superfície foi considerada como sendo a mesma para todas as ferrihidritas e o valor utilizado foi de  $2,26 nm^{-2}$  retirado do trabalho de Dzombak & Morel (1990).

A qualidade do ajuste foi avaliada pela variância global ( $V_y$ ):

$$V_y = \frac{SQ}{GL} \quad (18)$$

onde, SQ é soma de quadrados e GL graus de liberdade (HERBELIN & WESTALL, 1999). Geralmente, valores de  $V_y$  entre 1 e 20 são considerados adequados para o ajuste de titulações simples (WESTALL, 1982). Porém, valores maiores podem ser determinados quando mais complexidade é adicionada ao modelo.

Intervalos de confiança para os valores de  $V_y$  com 5% de probabilidade foram calculados utilizando uma metodologia paramétrica (HELSEL & HIRSCH, 1995):

$$\frac{(n_Q n_p - n_R) V_y}{\chi^2_{1-\alpha/2}}, \frac{(n_Q n_p - n_R) V_y}{\chi^2_{\alpha/2}} \quad (19)$$

onde,  $n_Q$  – número de parâmetros ajustados;  $n_p$  – número de pontos;  $n_R$  – número de constantes ajustadas;  $\chi^2_{1-\alpha/2}$ ,  $\chi^2_{\alpha/2}$  – valor de chi-quadrado para os quartis inferior e superior, respectivamente.

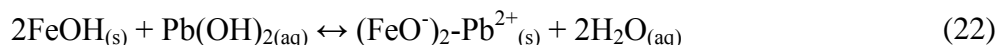
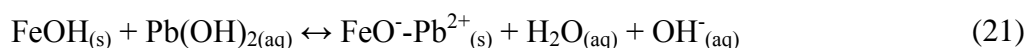
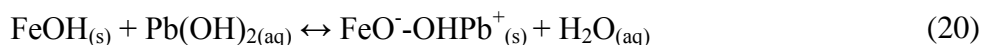
Uma série de trabalhos com experimentos espectroscópicos mostra a possibilidade de formação de complexos de superfície monodentados (REICH et al., 2010), bidentados (MANCEAU et al., 1992; SCHEINOST et al., 2001; XU et al., 2006) ou a co-ocorrência dos dois tipos (DYER et al., 2003). Portanto, todas as reações de complexação do chumbo eram consideradas inicialmente no processo de modelagem (reações 3 até 7). Se o ajuste convergia com todas as espécies, a modelagem se finalizava. Na maior parte dos casos, os modelos foram ajustados somente com algumas espécies. A adsorção total pode ser ajustada sem a

inclusão de todas as espécies, pois pode existir uma maior formação de alguns complexos em relação aos outros.

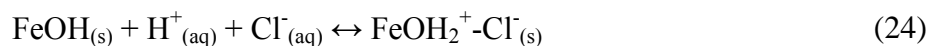
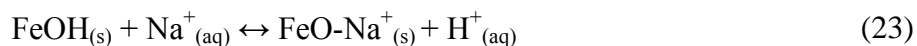
#### 4.4.7.2 Modelo da tripla camada difusa modificado

O modelo da tripla camada difusa modificado (TLM) inclui, além das reações de formação de complexo de superfície de esfera interna, consideradas no MCC (reações de 1-7), as reações de formação de complexo de superfície de esfera externa, que apresenta a seguinte forma:

1) Reações de formação de complexos de superfície de esfera externa:



2) Reações de complexação de íons da solução salina utilizada para o ajuste da força iônica:



onde, FeOH(s) representa os sítios de adsorção na superfície das ferrihidritas (ferro e outros metais substituintes). As constantes condicionais de equilíbrio intrínsecas para essas reações adicionadas em relação ao MCC são:

1) Reações de formação de complexos de superfície de esfera externa:

$$K^4(\text{int}) = \frac{[\text{FeO}^- \text{-OHPb}^+_{(s)}][\text{H}_2\text{O}_{(aq)}]}{[\text{FeOH}_{(s)}][\text{Pb}(\text{OH})_{2(aq)}]} \exp \frac{F(\Psi_o - \Psi_\beta)}{RT} \quad (25)$$

$$K^5(\text{int}) = \frac{[\text{FeO}^- \text{-Pb}^{2+}_{(s)}][\text{H}_2\text{O}_{(aq)}][\text{OH}^-_{(aq)}]}{[\text{FeOH}_{(s)}][\text{Pb}(\text{OH})_{2(aq)}]} \exp \frac{F(\Psi_o - 2\Psi_\beta)}{RT} \quad (26)$$

$$K^6(\text{int}) = \frac{[(\text{FeO}^-)_2 \text{-Pb}^{2+}_{(s)}][\text{H}_2\text{O}_{(aq)}]^2}{[\text{FeOH}_{(s)}]^2[\text{Pb}(\text{OH})_{2(aq)}]} \exp \frac{F(\Psi_o - 2\Psi_\beta)}{RT} \quad (27)$$

2) Reações de complexação de íons da solução salina utilizada para o ajuste da força iônica:

$$K_{Na^+}(int) = \frac{[FeO-Na^+_{(s)}][H^+_{(aq)}]}{[FeOH_{(s)}][Na^+_{(aq)}]} \exp \frac{F(\Psi_\beta - \Psi_o)}{RT} \quad (28)$$

$$K_{Cl^-}(int) = \frac{[FeOH_2^+-Cl^-_{(s)}]}{[FeOH_{(s)}][H^+_{(aq)}][Cl^-_{(aq)}]} \exp \frac{F(\Psi_o - \Psi_\beta)}{RT} \quad (29)$$

onde, colchetes representam concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ), e o termo exponencial é um fator de correção eletrostática de Coulomb, em que  $F$  é a constante de Faraday ( $\text{C mol}_c^{-1}$ ),  $\Psi_o$  é o primeiro potencial de superfície,  $\Psi_\beta$  é o segundo potencial de superfície,  $R$  é constante molar de gás ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

A expressão do balanço de massa completo para os grupos funcionais de superfície para a adsorção de chumbo é:

$$[FeOH]_T = [FeOH] + [FeOH_2^+] + [FeO^-] + [FeOPbOH] + [FeOPb^+] + [(FeO)_2Pb] + [FeO^- - OHPb^+_{(s)}] + [FeO^- - Pb^{2+}_{(s)}] + [FeO - Na^+_{(s)}] + [FeOH_2^+ - Cl^-_{(s)}] \quad (30)$$

Duas expressões de balanço de carga são requeridas para o modelo TLM:

$$\sigma_o = F/S_A \{ [FeOH_2^+] - [FeO^-] - [FeOPb^+] - [FeO - Na^+] + [FeOH_2^+ - Cl^-] + [FeO^- - OHPb^+_{(s)}] + [FeO^- - Pb^{2+}_{(s)}] \} \quad (31)$$

$$\sigma_\beta = F/S_A \{ [FeOH_2^+] - [FeO^-] - [FeOPb^+] - [FeO - Na^+] + [FeOH_2^+ - Cl^-] + [FeO^- - OHPb^+_{(s)}] + [FeO^- - Pb^{2+}_{(s)}] \} \quad (32)$$

onde,  $\sigma$  é a carga de superfície ( $\text{mol}_c \text{L}^{-1}$ ) definida como:

$$\sigma = \sigma_H + \sigma_{is} + \sigma_{os} \quad (33)$$

sendo,  $\sigma_H$  carga líquida protônica,  $\sigma_{is}$  carga resultante da formação de complexos de superfície de esfera interna e  $\sigma_{os}$  carga resultante da formação de complexos de superfície de esfera externa (SPOSITO, 1989).

As constantes de protonação e desprotonação foram fixas em  $\log K^+(int) = 7,35$  e  $\log K^-(int) = -9,09$ . Estes valores estão dentro da amplitude de médias compiladas na literatura

para óxidos de Fe, obtidas por Goldberg & Sposito (1984). A densidade de sítios de superfície foi considerada como sendo a mesma para todas as ferrihidritas e o valor utilizado foi  $2,26 \text{ nm}^{-2}$ , retirado do trabalho de Dzombak & Morel (1990).

A qualidade do ajuste foi avaliada pela variância global ( $V_y$ ) (Equação 18). Os intervalos de confiança foram determinados para 5% de probabilidade (Equação 19).

Do mesmo modo que para o MCC, todas as reações de complexação do chumbo eram consideradas inicialmente no processo de modelagem (reações 3 até 7 e 15 até 17). Se o ajuste convergia com todas as espécies, a modelagem se finalizava. Caso não convergia, eram retiradas as espécies que estavam indicando uma constante de complexação cada vez mais negativa e o ajuste era feito com as outras espécies. Esse procedimento era repetido até que o modelo se ajustasse aos dados.

## 4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.5.1 Adsorção de chumbo variando a concentração inicial

Experimentos de adsorção de chumbo variando a concentração inicial foram realizados para todas as amostras de ferrihidrita (Figura 4.1). A adsorção de chumbo foi maior quanto maior a quantidade de chumbo na solução inicial. Apenas três amostras não apresentaram tendência à estabilização nos valores de chumbo adsorvido na faixa de concentração analisada (entre 0 a  $350 \text{ mg L}^{-1}$ ) F6,4Ni, F9,8Zn e F0,9Pb. A amostra F0,9Pb liberou chumbo em todas as concentrações iniciais. As amostras que apresentaram estabilização nas quantidades adsorvidas com o aumento da concentração de chumbo na solução inicial mostraram capacidade de adsorção de chumbo em um patamar entre  $10.000$  e  $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Comportamento semelhante foi encontrado para ferrihidritas puras em pH 6 por Fan et al. (2005), que determinaram quantidades adsorvidas na ordem de  $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Por outro lado, alguns autores já chegaram a determinar quantidades até 10 vezes maiores do que a do presente trabalho (SWEDLUND et al., 2003; TRIVEDI et al., 2003). Estes autores determinaram maiores quantidades adsorvidas por utilizarem maiores concentrações iniciais, haja vista que suas amostras não apresentaram patamares de adsorção para o chumbo.

A análise da adsorção com base em massa ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) ou área ( $\text{mg m}^{-2}$ ) não afetou os resultados (Figura 4.1). As mesmas amostras que apresentaram maiores valores adsorvidos com base em massa apresentaram também com base em área superficial específica.



#### **4.5.2 Adsorção de chumbo variando o pH e a força iônica em amostras tratadas e não tratadas com fósforo**

O experimento de adsorção de chumbo variando o pH (entre 2 e 12) e a força iônica da solução (0,015 e 0,15M NaCl) foi realizado para todas as amostras de ferrihidrita, não tratadas e tratadas com fósforo. Todas as amostras de ferrihidrita apresentaram comportamento muito semelhante para os envelopes de adsorção de chumbo independente da força iônica ou do tratamento com fósforo (Figura 4.2). A adsorção saiu de próximo a 0 em pH 2 e aumentou com o incremento nos valores de pH até cerca de 35.000 mg kg<sup>-1</sup> em pH 5,5. Após o pH 5,5, a adsorção continuou na máxima até pH 12. Esse resultado era esperado, pois acima de pH 7 o chumbo precipita na forma de Pb(OH)<sub>2</sub>. Este comportamento foi o mesmo para amostras não tratadas e tratadas com fósforo, assim como para as duas forças iônicas analisadas. O pH para que ocorresse 50 % da (pH<sub>50</sub>) adsorção esteve na faixa de 3 a 4. Estes dados são muito semelhantes aos obtidos por outros autores para ferrihidritas puras (DYER et al., 2003; TRIVEDI et al., 2003; FAN et al., 2005).

Em valores de pH comuns em solos (pH entre 4,5 e 6,5), todas as amostras de ferrihidrita independente do tratamento ou força iônica apresentaram elevada capacidade em adsorver chumbo. Para valores de pH acima de 6,5, já não foi possível diferenciar entre a ocorrência de adsorção ou de precipitação, pois neste valor de pH, para as concentrações utilizadas nesse experimento, o chumbo pode precipitar na forma de hidróxido.

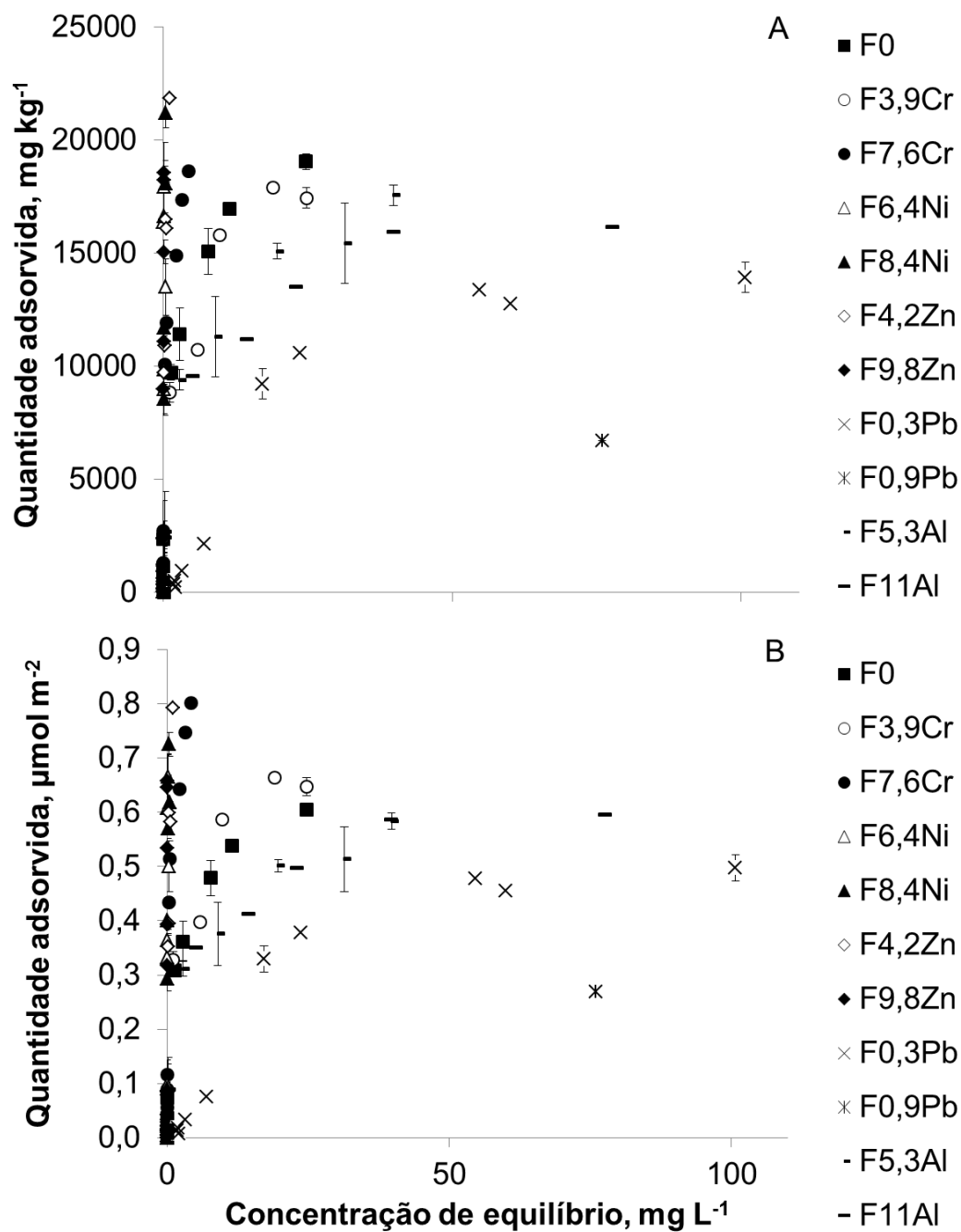


Figura 4.1 Adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a concentração de chumbo na solução inicial, com base em massa (A) e número de mols por área superficial (B).

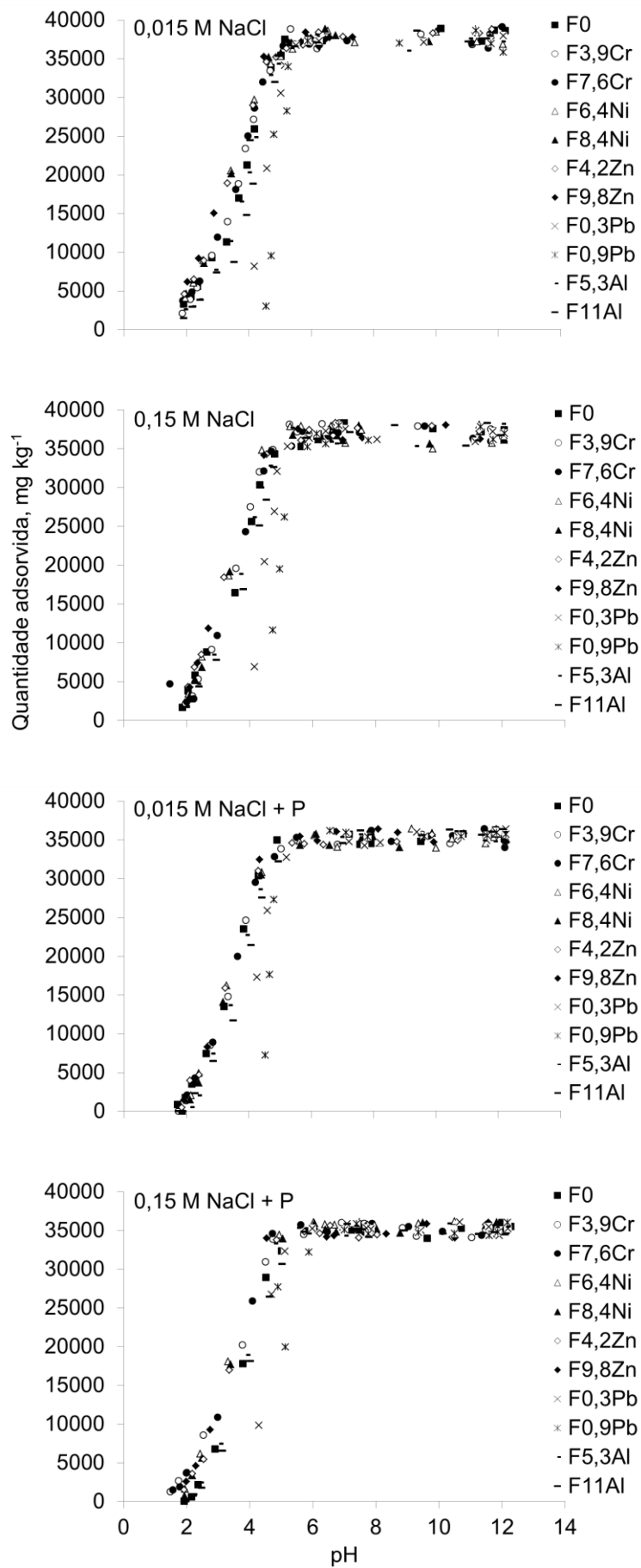


Figura 4.2 Adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH.

### 4.5.3 Mobilidade eletroforética

O pH no ponto de carga zero (PCZ) variou com a variação do substituinte (Figura 4.3). Os valores de mobilidade eletroforética para as amostras de ferrihidrita sem chumbo na solução foram no máximo 3 e no mínimo -2 em uma faixa de pH entre 2 e 12. Quando foram adicionados 20 mg de Pb L<sup>-1</sup> de solução, os valores de mobilidade eletroforética foram no máximo 4 e no mínimo 1 em uma faixa de pH entre 2 e 7. No caso da adição de 200 mg de Pb L<sup>-1</sup> de solução, a mobilidade eletroforética máxima foi 5 e a mínima 1 em uma faixa de pH entre 2 e 6. Com isso, os valores de mobilidade eletroforética tenderam a aumentar com a adição e com o incremento da concentração de chumbo na solução. Na faixa de pH que foi possível analisar (entre 2 e 7), na presença de chumbo em solução, as amostras mostraram tendência a manter cargas positivas em superfície. Este resultado é uma evidência macroscópica da formação de complexos de superfície de esfera interna do chumbo com as ferrihidritas (SOSITO, 1989). Essas evidências macroscópicas da formação de complexos de superfície de esfera interna do chumbo com a ferrihidrita são confirmadas por experimentos macroscópicos que fornecem embasamento para a modelagem química destes complexos na superfície desses minerais (MANCEAU et al., 1992; SCHEINOST et al., 2001; DYER et al., 2003; TRIVEDI et al., 2003; FAN et al., 2005; XU et al., 2006; REICH et al., 2010).

Valores de pH acima de 7, para a concentração de chumbo de 20 mg kg<sup>-1</sup>, e acima de 6, para a concentração de chumbo de 200 mg kg<sup>-1</sup>, não puderam ser avaliados devido à precipitação do chumbo nessas concentrações, prejudicando a análise da movimentação das partículas. A presença de chumbo acima destes valores de pH foi detectada no experimento de mobilidade eletroforética pelo aparecimento de um precipitado de coloração esbranquiçado.

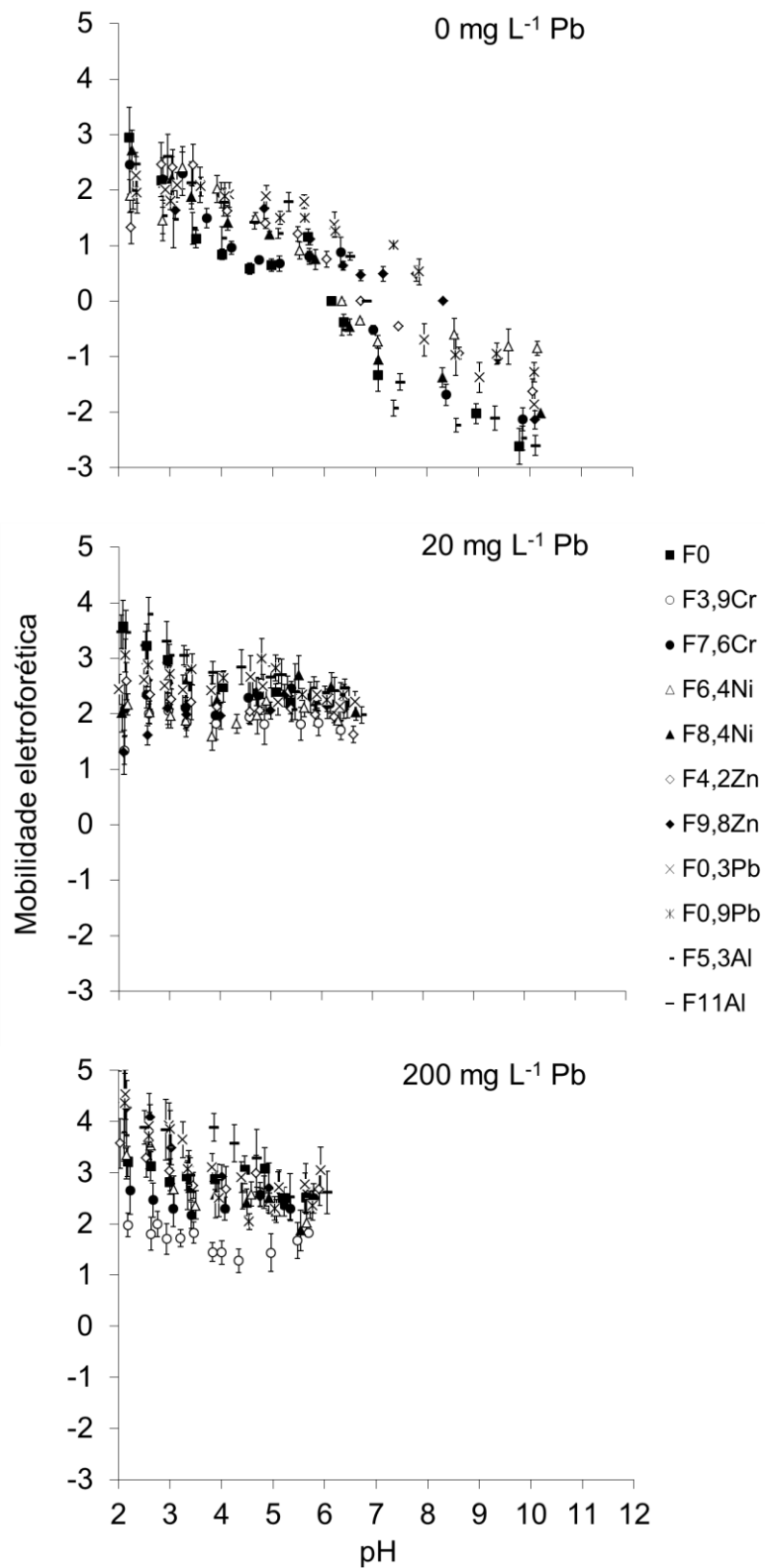


Figura 4.3 Mobilidade eletroforética das ferrihidritas variando a concentração de chumbo na solução.

#### 4.5.4 Modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich)

Os dados das isotermas de adsorção de chumbo (adsorção variando a concentração inicial de P) foram ajustados aos modelos empíricos de adsorção (Langmuir e Freundlich) para todas as ferrihidritas (Tabela 4.1). Os dois modelos apresentaram um bom ajuste, sendo que os valores de coeficientes de determinação ( $R^2$ ) médios foram 0,92 para o modelo de Langmuir e 0,87 para Freundlich. Os modelos não se ajustaram aos dados para as amostras F6,4Ni, F9,8Zn e F0,9Pb, as duas primeiras por apresentarem uma isoterma do tipo H (SPOSITO, 1989) e a última por ter liberado chumbo em todas as concentrações iniciais (Anexos F, G, H e I). O ajuste do modelo de Langmuir apresentou tendência em subestimar a adsorção em concentrações mais elevadas (Figura 3.4).

Com o ajuste do modelo de Langmuir, foram possíveis estimar dois parâmetros principais:  $\beta$  e CMAPb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ). O valor de  $\beta$  relaciona-se com a energia de ligação do adsorbente pelo adsorbato e o valor de CMAPb com a capacidade máxima de adsorção de chumbo. Os maiores valores de  $\beta$  foram encontrados para as amostras F8,4Ni, F9,8Zn e F7,6Cr nessa ordem 2,91, 2,37 e 2,20, respectivamente. O menor valor determinado foi 0,04 para a amostra F0,3Pb.

O maior valor de CMAPb foi determinado para a amostra F8,4Ni ( $36.516 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e o menor para F11Al ( $16.735 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

O modelo de Freundlich apresentou  $R^2$  médio de 0,87, apesar de subestimar a adsorção em concentrações intermediárias, resultou em um ajuste similar ao obtido por Langmuir para a maioria das amostras (Anexo E). O valor de Kf obtido como coeficiente do modelo de Freundlich apresentou correlação positiva com o valor de CMAPb obtido por Langmuir ( $r = 0,98$ ,  $p < 0,05$ ).

Os valores de n obtidos pelo ajuste da equação de Freundlich estão relacionados com a heterogeneidade dos sítios de superfície do adsorbente (SPOSITO, 1980). De acordo com Sposito (1980), quanto maiores forem estes valores maior é a heterogeneidade dos sítios de superfície das amostras. Se  $n=1$ , o modelo de Langmuir não poderia ser utilizado para descrever a adsorção. No presente trabalho, a amostra que apresentou maior valor de n foi F11Al (3,13), sendo que o menor valor foi determinado para amostra F8,4Ni (1,63).

Tanto o modelo de Langmuir quanto o de Freundlich mostraram ser bons para fins de comparação da capacidade que as ferrihidritas apresentam em adsorver o chumbo e estimar a energia de ligação com que o chumbo fica retido. Entretanto, nenhum dos dois modelos fornece informações sobre o sistema químico envolvido e se ajustam apenas a uma condição de pH e força iônica. Portanto, estes modelos não são adequados para descrever o

comportamento das amostras sob condições de variação nas características do sistema químico, como já observado por Goldberg (1992).

#### **4.5.5 Modelos químicos de adsorção**

##### **4.5.5.1 Modelo da capacitância constante**

O modelo da capacitância constante e o da tripla camada difusa modificado foram ajustados para os envelopes de adsorção para todas as amostras de ferrihidrita não tratadas (Figura 4.5 e 4.7) e tratadas com fósforo (Figuras 4.6 e 4.8).

O modelo da capacitância constante foi ajustado aos dados do envelope de adsorção, para as forças iônicas 0,015 e 0,15 M NaCl e para ambas as amostras não tratadas e tratadas com fósforo, otimizando uma única constante de complexação de superfície ( $\text{LogK}^3(\text{int})$ ) (Tabela 4.2). Esta constante é relativa à formação de um complexo bidentado com o chumbo na forma  $(\text{FeO})_2\text{Pb}$ . Os valores das constantes de complexação de superfície calculadas para esta espécie nas condições do experimento utilizando o MCC são apresentados na Tabela 4.2. Com exceção das amostras F0,3Pb e F0,9Pb, o modelo apresentou um bom ajuste aos dados de adsorção de chumbo para as duas forças iônicas (0,015 e 0,15 M NaCl), em amostras não tratadas e tratadas com fósforo em uma ampla faixa de pH (valores entre 2 e 12).

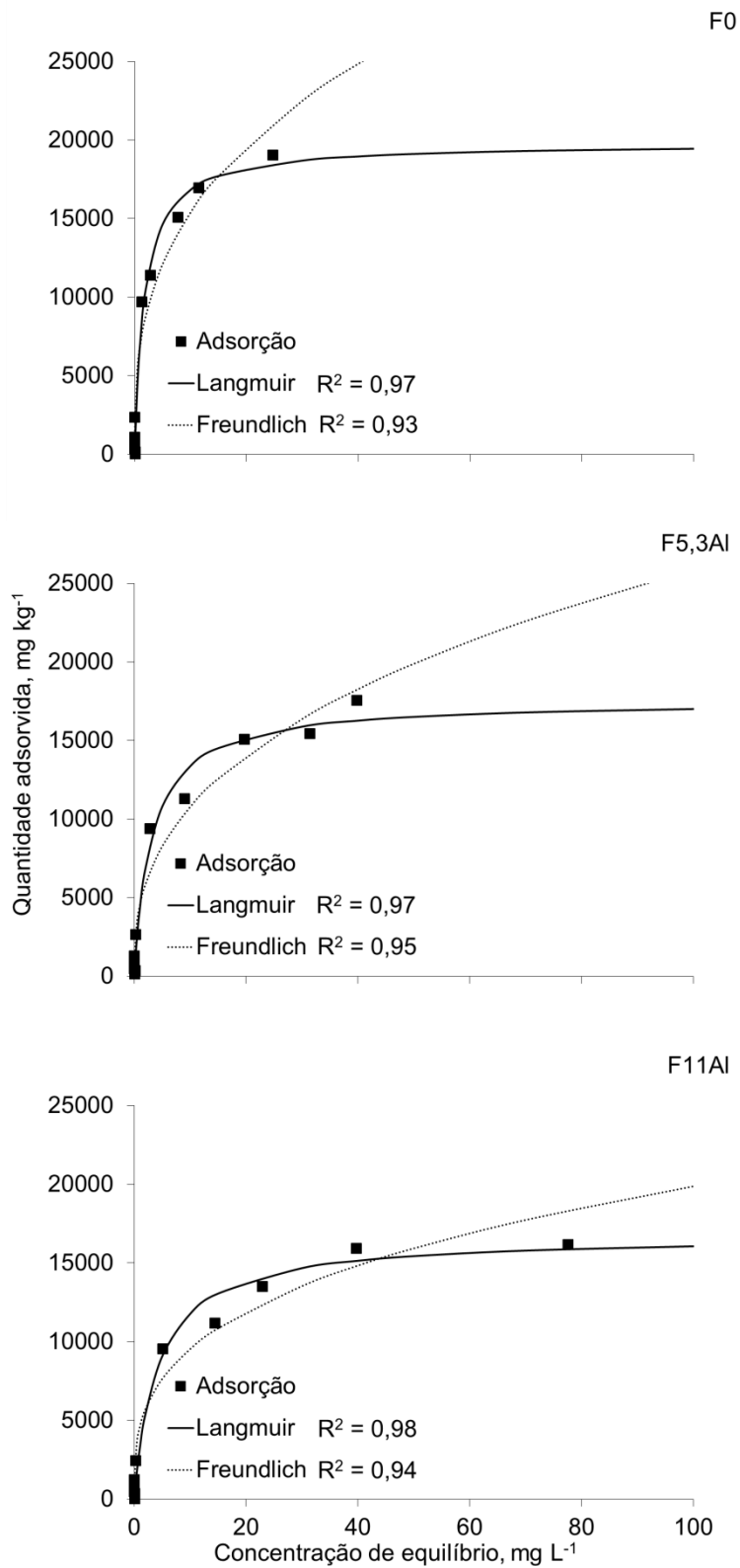


Figura 4.4 Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas.



Tabela 4.1 Parâmetros estimados pelo ajuste dos modelos empíricos de adsorção Langmuir e Freundlich

Sample	Langmuir			Freundlich		
	$\beta$	CMA <b>Pb</b>	R <sup>2</sup>	Kf	n	R <sup>2</sup>
<b>F3,9Cr</b>	0,49	18.937	0,96	6.126	2,82	0,92
<b>F7,6Cr</b>	2,20	19.966	0,96	10.822	2,49	0,87
<b>F6,4Ni</b>	n.s.	n.s.	0,25	n.s.	n.s.	0,24
<b>F8,4Ni</b>	2,91	36.516	0,72	32.962	1,63	0,65
<b>F4,2Zn</b>	2,37	29.681	0,87	21.953	1,68	0,82
<b>F9,8Zn</b>	n.s.	n.s.	0,28	n.s.	n.s.	0,30
<b>F0,3Pb</b>	0,04	18.511	0,94	1.284	1,82	0,85
<b>F0,9Pb</b>	n.s.	n.s.	0,16	n.s.	n.s.	0,15
<b>F5,3Al</b>	0,31	17.534	0,97	4.471	2,62	0,95
<b>F11Al</b>	0,24	16.735	0,98	4.563	3,13	0,94
<b>F0</b>	0,57	19.780	0,97	6.928	2,89	0,93
<b>Mínimo</b>	<b>0,04</b>	<b>16.735</b>	<b>0,16</b>	<b>1.284</b>	<b>1,63</b>	<b>0,15</b>
<b>Máximo</b>	<b>2,91</b>	<b>36.516</b>	<b>0,98</b>	<b>32.962</b>	<b>3,13</b>	<b>0,95</b>
<b>Médio</b>	<b>1,26</b>	<b>22.208</b>	<b>0,92<sup>1</sup></b>	<b>11.138</b>	<b>2,39</b>	<b>0,87<sup>1</sup></b>

<sup>1</sup> valores desconsiderando as amostras que foram não significativas; n.s.=não significativo a 5% de probabilidade.

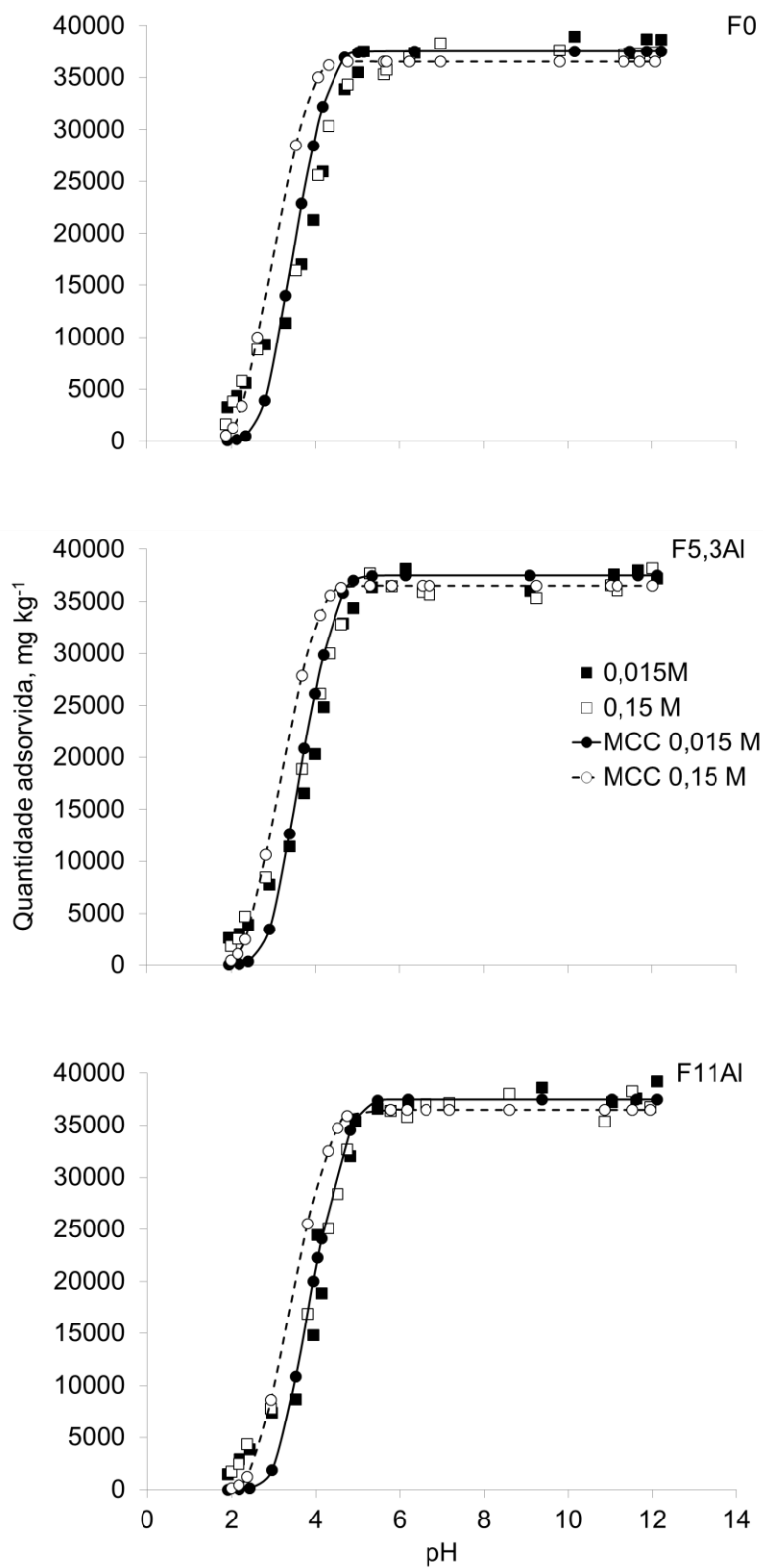


Figura 4.5 Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH.

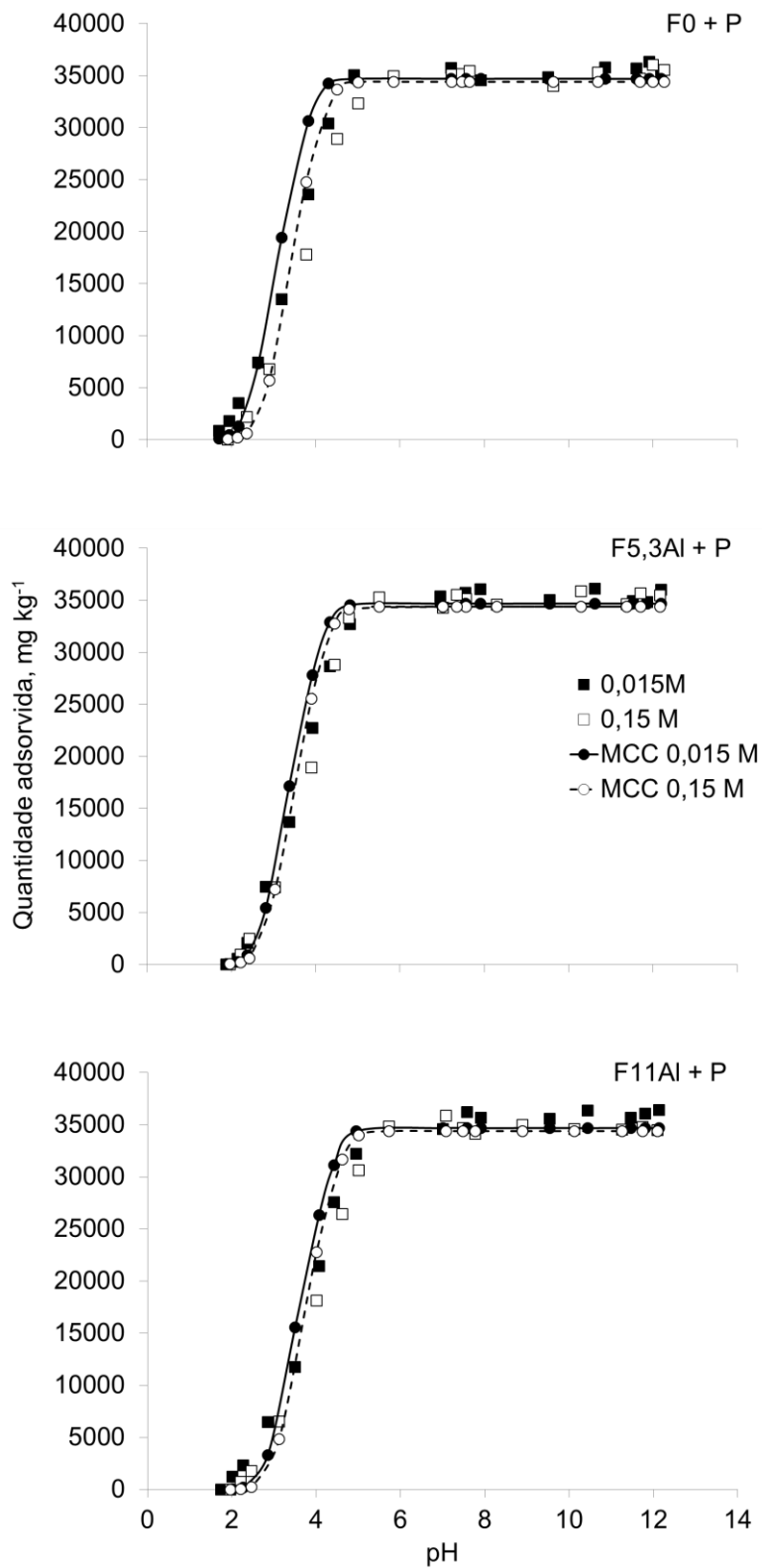


Figura 4.6 Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas tratadas com fósforo variando a força iônica e o pH.

Os erros associados ao ajuste do MCC foram muito grandes para as amostras F0,3Pb e F0,9Pb, tanto para as não tratadas quanto para as tratadas com fósforo (Tabela 4.2). Este resultado ocorreu pois, em valores de pH abaixo de 4, houve dessorção de chumbo que estava na superfície da ferrihidrita ou dissolução de parte do mineral com a liberação deste metal em solução (Anexos F, G, H e I). Os valores negativos de adsorção foram considerados no modelo e mesmo resultando em um ajuste muito deficiente, a otimização convergiu.

Se forem desconsiderados os erros associados aos modelos das amostras F0,3Pb e F0,9Pb, as médias dos valores de  $V_y$  foram: a) para as amostras sem tratamento com fósforo (Tabela 4.2), 255 para a força iônica 0,015M NaCl e 139 para a força iônica de 0,15M NaCl e b) para as amostras tratadas com fósforo (Tabela 4.2), 76 para a força iônica 0,015M NaCl e 84 para a força iônica de 0,15M NaCl. O valor da variância global é maior do que 30, que foi o valor máximo obtido por outros autores quando estudaram adsorção de chumbo em ferrihidrita pura (SWEDLUND et al., 2003; REICH et al., 2010). Por outro lado, os valores de variância global são comparáveis aos obtidos por Goldberg & Kabenji (2010) para adsorção de brometo em óxidos de ferro pobremente cristalinos e solos.

Este resultado mostra a dificuldade que se tem em utilizar modelos químicos que requerem um ótimo conhecimento dos sítios de superfície, em minerais como a ferrihidrita que apresenta baixa cristalinidade e diversidade de sítios de superfície, principalmente neste trabalho, pois foram coprecipitadas com metais aumentando a complexidade do sistema. Entretanto, apesar de subestimar a adsorção de chumbo em valores de pH abaixo de 6 e superestimar em valores de pH acima de 6, os modelos ajustados foram suficientes para descrever o comportamento das amostras com a variação de valores de pH e força iônica, tanto para amostras coprecipitadas quanto para a pura tratadas ou não com fósforo.

O MCC também foi ajustado para todos os tratamentos em valores de pH na faixa de 2 a 6 (Tabela 4.3). Nessa faixa de valores de pH, espera-se que a precipitação de chumbo não ocorra. A alteração da faixa de pH de 2 a 12 para 2 a 6 não afetou os valores das constantes de complexação. A faixa de pH em que realmente houve variação no valor adsorvido foi a segunda (2-6), sendo assim, para a determinação dos valores das constantes, os dados de adsorção em valores de pH acima de 6 não são importantes para o valor da constante. Embora a alteração na faixa de pH não tenha resultado em diferentes valores de constantes de complexação, a qualidade do ajuste foi prejudicada. Os valores médios de  $V_y$  e os intervalos de confiança foram maiores quando utilizada uma faixa de pH menor (Tabelas 4.2, 4.3 e 4.5).

O valor de ASE de  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  foi sugerido por Dzombak & Morel (1990) como um valor representativo para ferrihidritas. Este valor de área também foi utilizado no presente

trabalho para o ajuste do MCC (Tabela 4.4). O resultado da alteração da ASE determinada para a atribuída na modelagem foi o aumento dos valores de algumas constantes de complexação ou a redução do número de constantes utilizadas no modelo. Além de afetar o valor e a quantidade de constantes ajustadas, a alteração no valor da área reduziu a qualidade do ajuste, pois aumentou o erro ( $V_y$ ) e o intervalo de confiança (Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5).

#### 4.5.5.2 Modelo da tripla camada difusa modificado

O modelo da tripla camada difusa modificado também foi ajustado aos dados do envelope de adsorção, para as forças iônicas 0,015 e 0,15 M NaCl e para as ambas amostras não tratadas e tratadas com fósforo (Figuras 4.7 e 4.8 e Tabela 4.2). Para a otimização do modelo para as diferentes ferrihidritas, foram utilizadas duas constantes de complexação para a força iônica 0,015 M NaCl,  $\text{LogK}^3(\text{int})$  e  $\text{LogK}^6(\text{int})$ . A primeira é relativa ao mesmo complexo otimizado para o MCC ( $(\text{FeO})_2\text{Pb}$ ). A segunda constante de complexação se refere à formação de um complexo de superfície de esfera externa ( $(\text{FeO}^-)_2\text{-Pb}^{2+}$ ).

Em uma força iônica de 0,15 M NaCl, além das constantes utilizadas para a menor força iônica, foi adicionada para um melhor ajuste a constante de complexação  $\text{LogK}^6(\text{int})$  para a amostra F3,9Cr não tratada com fósforo e para a amostra F9,8Zn tratada com fósforo. As amostras F0,3Pb e F0,9Pb continuaram apresentando melhor ajuste somente com a espécie considerada no modelo da capacitância constante ( $(\text{FeO})_2\text{Pb}$ ). Além disso, os erros ainda continuaram sendo grandes.

De forma geral, o modelo TLM foi mais eficiente em descrever o comportamento da adsorção de chumbo tanto em amostras tratadas quanto nas não tratadas com fósforo. Desconsiderando os erros associados as amostras F0,3Pb e F0,9Pb, os erros ( $V_y$ ) médios para este modelo foram: a) para às amostras sem tratamento com fósforo (Tabela 4.2), 34 para a força iônica 0,015M NaCl e 36 para a força iônica de 0,15M NaCl e b) para as amostras tratadas com fósforo (Tabela 4.2), 67 para a força iônica 0,015M NaCl e 44 para a força iônica de 0,15M NaCl. O modelo TLM apresentou erros comparáveis com os obtidos por outros autores para ferrihidrita pura (SWEDLUND et al., 2003; REICH et al., 2010).

Apesar de o TLM ter apresentado menor valor de  $V_y$ , para se obter o ajuste com este modelo, foi necessária uma maior quantidade de parâmetros. Esse fato pode ser uma vantagem para a utilização do MCC. Além disso, com um maior número de parâmetros, a qualidade do ajuste pode ser melhorada por efeitos matemáticos do ajuste e não pela ocorrência real da espécie utilizada. Para a maior parte dos modelos, foi utilizado um complexo de esfera externa ( $(\text{FeO}^-)_2\text{-Pb}^{2+}$ ). Entretanto, os experimentos de mobilidade

eletroforética e envelope de adsorção indicam para a formação de complexos de superfície de esfera interna, assim como experimentos espectroscópicos realizados por outros autores (SCHEINOST et al., 2001; DYER et al., 2003; TRIVEDI et al., 2003; XU et al., 2006; REICH et al., 2010).

Como para o MCC, o TLM também foi ajustado com uma faixa de pH entre 2 e 6 e uma ASE de  $600\text{m}^2\text{ g}^{-1}$  atribuída (Tabelas 4.3 e 4.4). A utilização de uma faixa de pH menor não afetou as constantes de complexação de superfície, mas reduziu a qualidade do ajuste, pois aumentou o erro ( $V_y$ ) e o intervalo de confiança (Tabelas 4.3, 4.4 e 4.6).

A utilização de uma ASE atribuída modificou o valor das constantes e também aumentou o erro. O intervalo de confiança para os valores de  $V_y$  obtidos com a ASE de  $600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  é maior do que os obtidos com a ASE determinada para todas as amostras (Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6). Este resultado mostra a importância da determinação dos valores de ASE, sendo que a utilização de um valor de área diferente implica em constantes de complexação que podem ser diferentes das reais.

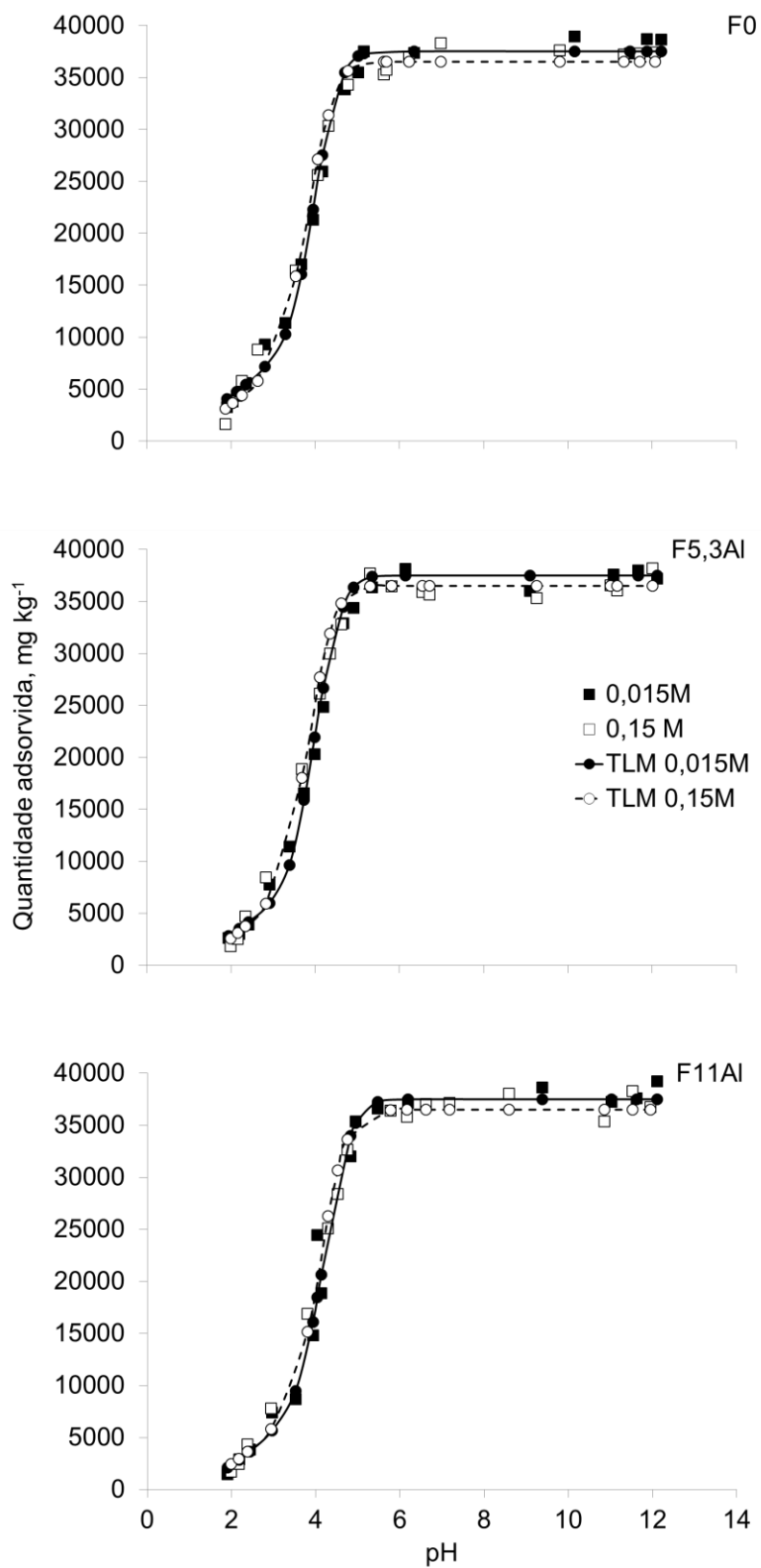


Figura 4.7 Ajuste do modelo da tripla camada difusa (TLM) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH.

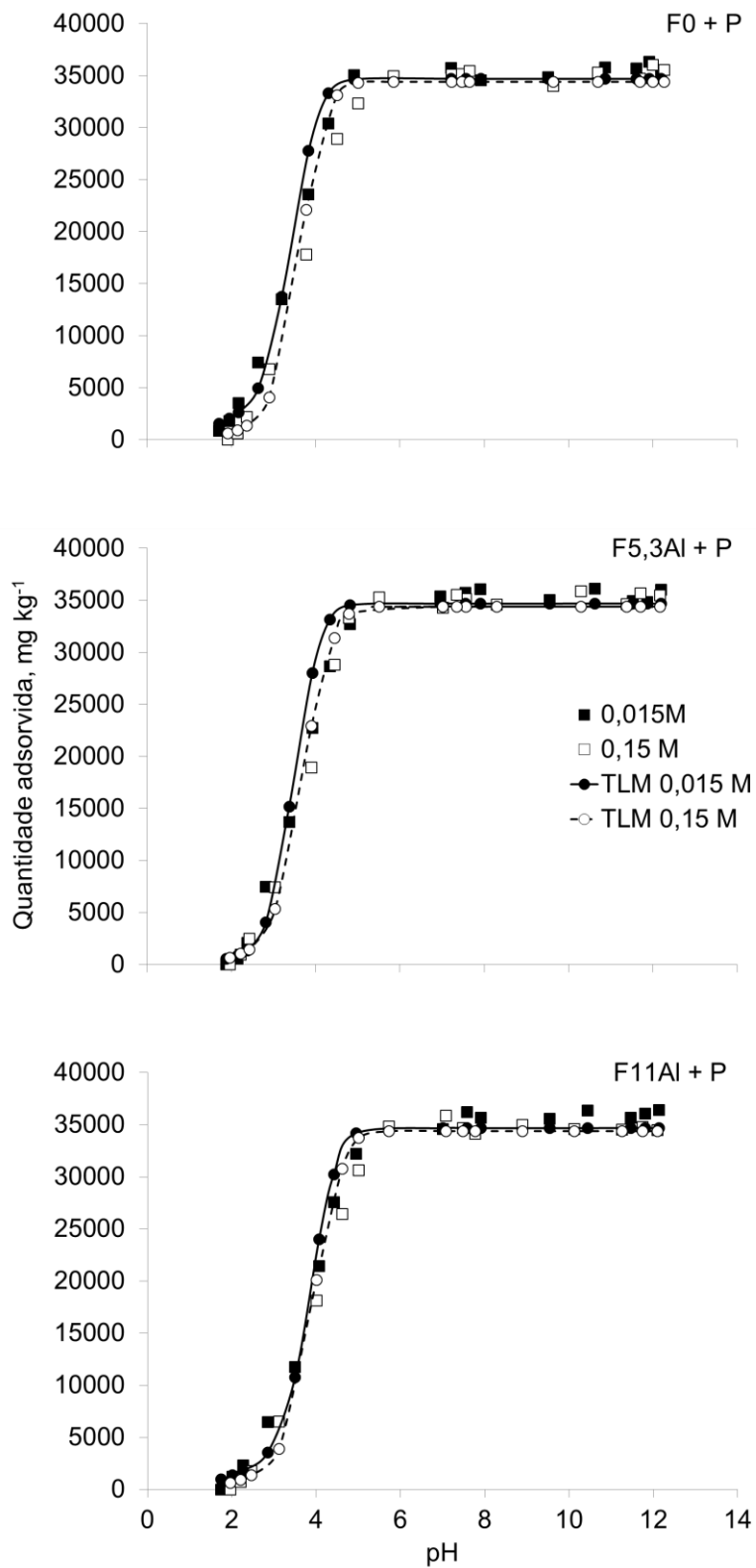


Figura 4.8 Ajuste do modelo da tripla camada difusa (TLM) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas tratadas com fósforo variando a força iônica e o pH.



Tabela 4.2 Constantes de complexação de superfície obtidas pelo ajuste do modelo da capacitância constante e tripla camada difusa modificado aos dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas antes e após o tratamento com fósforo, variando o pH e a força iônica da solução (utilizando os valores de adsorção até pH 12 e área superficial específica determinada pelo método BET)

Tratamento		F3,9Cr	F7,6Cr	F6,4Ni	F8,4Ni	F4,2Zn	F9,8Zn	F0,3Pb	F0,9Pb	F5,3Al	F11Al	F0	Mínimo	Máximo	Médio
<b>0,015M MCC</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	0,61	1,31	1,44	1,28	1,43	1,63	-3,56	-4,06	-0,64	-1,02	-0,35	<b>-4,06</b>	<b>1,63</b>	<b>-0,34</b>
	<b>Vy</b>	291	167	79	127	107	36	2796	3392	433	457	602	<b>36</b>	<b>3392</b>	<b>255</b>
<b>0,015M MCC +P</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	0,7	1,17	0,84	0,56	1,01	1,03	-2,76	-3,54	-0,06	-0,39	0,58	<b>-3,54</b>	<b>1,17</b>	<b>-0,25</b>
	<b>Vy</b>	90	54	30	32	55	21	2367	2979	68	174	158	<b>21</b>	<b>2979</b>	<b>76</b>
<b>0,15M MCC</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	0,97	1,15	1,29	1,07	1,5	1,42	-2,58	-3,98	0,54	0,16	0,89	<b>-3,98</b>	<b>1,50</b>	<b>0,00</b>
	<b>Vy</b>	91	227	39	41	33	12	2355	2864	202	303	302	<b>12</b>	<b>2864</b>	<b>139</b>
<b>0,15M MCC + P</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	1,65	1,69	1,16	0,93	0,96	1,14	-2,69	-4,03	-0,36	-0,77	-0,27	<b>-4,03</b>	<b>1,69</b>	<b>-0,23</b>
	<b>Vy</b>	175	123	32	37	57	31	2261	2639	103	102	98	<b>31</b>	<b>2639</b>	<b>84</b>
<b>0,015M TLM</b>	<b>LogK<sup>2</sup>(int)</b>	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	5,17	n.c.	1,04	n.c.	n.c.	n.c.	<b>1,04</b>	<b>5,17</b>	<b>3,11</b>
	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	-0,9	-0,45	-0,32	-0,46	-0,32	n.c.	-3,95	n.c.	-1,45	-2,21	-1,34	<b>-3,95</b>	<b>-0,32</b>	<b>-1,42</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	-5,29	-4,72	-4,87	-4,76	-4,76	-4,62	n.c.	n.c.	-5,5	-4,04	-5,11	<b>-5,50</b>	<b>-4,04</b>	<b>-4,84</b>
	<b>Vy</b>	71	26	36	25	31	3	2775	3506	32	50	34	<b>3</b>	<b>3506</b>	<b>34</b>
<b>0,015M TLM + P</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	-0,28	0,002	0,13	-0,1	-0,03	0,28	-3,05	-3,76	-0,77	-1,37	-0,38	<b>-3,76</b>	<b>0,28</b>	<b>-0,99</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	-6,16	-5,7	-6,5	-6,71	-5,98	-6,1	n.c.	n.c.	-6,67	-6,11	-5,8	<b>-6,71</b>	<b>-5,70</b>	<b>-6,19</b>
	<b>Vy</b>	108	51	55	45	75	12	2358	2963	92	104	64	<b>12</b>	<b>2963</b>	<b>67</b>
<b>0,15M TLM</b>	<b>LogK<sup>2</sup>(int)</b>	4,71	n.c.	n.c.	5,38	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	<b>4,71</b>	<b>5,38</b>	<b>5,05</b>
	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	n.c.	0,10	0,50	nc	0,80	1,09	-2,64	-4,01	-0,57	-1,22	-0,33	<b>-4,01</b>	<b>1,09</b>	<b>-0,84</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	-6,50	-6,11	-6,20	-6,91	-5,87	-6,48	n.c.	n.c.	-6,72	-6,76	-5,61	<b>-6,91</b>	<b>-5,61</b>	<b>-6,33</b>
	<b>Vy</b>	21	50	26	6	18	8	2348	2859	56	50	92	<b>6</b>	<b>2859</b>	<b>36</b>
<b>0,15M TLM + P</b>	<b>LogK<sup>2</sup>(int)</b>	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	5,28	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	<b>5,28</b>	<b>5,28</b>	<b>5,28</b>
	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	-0,48	0,45	0,65	0,29	0,19	-1,65	-2,75	-4,04	-0,68	-1,27	-0,76	<b>-4,04</b>	<b>0,65</b>	<b>-1,03</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	-6,25	-6,37	-6,97	-7,29	-6,83	-6,94	n.c.	n.c.	-7,72	-7,71	-7,83	<b>-7,83</b>	<b>-6,25</b>	<b>-7,09</b>
	<b>Vy</b>	64	20	26	50	19	6	2258	2632	61	70	82	<b>6</b>	<b>2632</b>	<b>44</b>

1 nos valores de média dos erros não foram consideradas as amostras F0,3Pb e F0,9Pb; n.c. o modelo não convergiu.

Tabela 4.3 Constantes de complexação de superfície obtidas pelo ajuste do modelo da capacitância constante e tripla camada difusa modificado aos dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas antes e após o tratamento com fósforo, variando o pH e a força iônica da solução (utilizando os valores de adsorção até pH 6 e área superficial específica determinada pelo método BET)

Tratamento		F3,9Cr	F7,6Cr	F6,4Ni	F8,4Ni	F4,2Zn	F9,8Zn	F0,3Pb	F0,9Pb	F5,3Al	F11Al	F0	Mínimo	Máximo	Médio
<b>0,015M MCC</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	0,61	1,31	1,44	1,28	1,43	1,63	-3,56	-4,06	-0,64	-1,02	-0,35	<b>-4,06</b>	<b>1,63</b>	<b>-0,34</b>
	<b>Vy<sup>1</sup></b>	434	249	146	233	175	74	4193	4623	648	684	900	<b>74</b>	<b>4623</b>	<b>394</b>
<b>0,015M MCC +P</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	0,7	1,17	0,84	0,56	1,01	1,02	-2,76	-3,54	-0,06	-0,39	0,58	<b>-3,54</b>	<b>1,17</b>	<b>-0,25</b>
	<b>Vy</b>	185	107	82	84	135	54	5066	6375	139	361	333	<b>54</b>	<b>6375</b>	<b>164</b>
<b>0,15M MCC</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	0,97	1,15	1,29	1,07	1,5	1,42	-2,58	-3,99	0,54	0,16	0,89	<b>-3,99</b>	<b>1,50</b>	<b>-0,01</b>
	<b>Vy</b>	145	423	76	98	64	34	3923	5368	333	562	500	<b>34</b>	<b>5368</b>	<b>248</b>
<b>0,15M MCC + P</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	1,65	1,69	1,16	1,06	0,96	1,14	-2,69	-4,03	-0,36	-0,77	-0,27	<b>-4,03</b>	<b>1,69</b>	<b>-0,22</b>
	<b>Vy</b>	368	302	74	101	163	99	4838	5650	249	216	204	<b>74</b>	<b>5650</b>	<b>197</b>
<b>0,015M TLM</b>	<b>LogK<sup>2</sup>(int)</b>	nc	nc	nc	nc	nc	5,17	nc	nc	nc	nc	nc	<b>5,17</b>	<b>5,17</b>	<b>5,17</b>
	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	-0,9	-0,45	-0,32	-0,46	-0,32	nc	-3,79	-4,26	-1,45	-1,87	-1,34	<b>-4,26</b>	<b>-0,32</b>	<b>-1,65</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	-5,29	-4,72	-4,87	-4,76	-4,76	-4,62	nc	nc	-5,5	-5,68	-5,11	<b>-5,68</b>	<b>-4,62</b>	<b>-5,06</b>
	<b>Vy</b>	108	38	71	45	51	3	4159	4579	48	91	50	<b>3</b>	<b>4579</b>	<b>56</b>
<b>0,015M TLM + P</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	-0,28	-0,002	-0,13	-0,1	-0,03	0,28	-3,05	-3,76	-0,77	-1,37	-0,38	<b>-3,76</b>	<b>0,28</b>	<b>-1,01</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	-6,16	-5,7	-6,5	-6,71	-5,98	-6,1	nc	nc	-6,67	-6,11	-5,8	<b>-6,71</b>	<b>-5,70</b>	<b>-6,19</b>
	<b>Vy</b>	244	108	183	143	207	23	5047	6341	208	229	144	<b>23</b>	<b>6341</b>	<b>165</b>
<b>0,15M TLM</b>	<b>LogK<sup>2</sup>(int)</b>	4,71	nc	nc	5,38	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	<b>4,71</b>	<b>5,38</b>	<b>5,05</b>
	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	nc	0,1	0,5	nc	0,8	1,09	-2,64	-4,01	-0,57	-1,22	-0,33	<b>-4,01</b>	<b>1,09</b>	<b>-0,84</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	-6,5	-6,11	-6,2	-6,91	-5,87	-6,48	nc	nc	-6,72	-6,76	-5,61	<b>-6,91</b>	<b>-5,61</b>	<b>-6,33</b>
	<b>Vy</b>	29	75	51	8	34	22	3912	5359	95	94	125	<b>8</b>	<b>5359</b>	<b>59</b>
<b>0,15M TLM + P</b>	<b>LogK<sup>2</sup>(int)</b>	nc	nc	nc	nc	nc	5,28	nc	nc	nc	nc	nc	<b>5,28</b>	<b>5,28</b>	<b>5,28</b>
	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	-0,48	0,45	0,65	0,29	0,19	-1,64	-2,75	-4,04	-0,68	-1,27	-0,76	<b>-4,04</b>	<b>0,65</b>	<b>-1,03</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	-6,25	-6,37	-6,97	-7,29	-6,83	-6,94	nc	nc	-7,72	-7,71	-7,84	<b>-7,84</b>	<b>-6,25</b>	<b>-7,09</b>
	<b>Vy</b>	140	49	47	106	39	2	4830	4931	136	160	183	<b>2</b>	<b>4931</b>	<b>96</b>

Tabela 4.4 Constantes de complexação de superfície obtidas pelo ajuste do modelo da capacitância constante e tripla camada difusa modificado aos dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas antes e após o tratamento com fósforo, variando o pH e a força iônica da solução (utilizando os valores de adsorção até pH 6 e área superficial específica de 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)

Tratamento		F3,9Cr	F7,6Cr	F6,4Ni	F8,4Ni	F4,2Zn	F9,8Zn	F0,3Pb	F0,9Pb	F5,3Al	F11Al	F0	Mínimo	Máximo	Médio
<b>0,015M MCC</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	4,11	4,73	6,97	6,53	6,65	7,2	-0,97	-1,73	2,63	2,27	2,72	<b>-1,73</b>	<b>7,20</b>	<b>3,58</b>
	<b>Vy<sup>1</sup></b>	1072	1041	670	781	628	278	3907	4342	1043	941	1338	<b>278</b>	<b>4342</b>	<b>866</b>
<b>0,015M MCC +P</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	5,02	5,56	6,11	5,62	6,07	6,62	0,19	-0,93	4,14	2,84	4,81	<b>-0,93</b>	<b>6,62</b>	<b>3,98</b>
	<b>Vy</b>	625	687	448	323	555	202	4918	6175	476	846	760	<b>202</b>	<b>6175</b>	<b>547</b>
<b>0,15M MCC</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	6,27	5,33	6,83	6,45	7,08	7,12	0,15	-1,79	3	2,16	2,66	<b>-1,79</b>	<b>7,12</b>	<b>3,89</b>
	<b>Vy</b>	680	821	502	552	385	141	3868	5223	1083	1186	1269	<b>141</b>	<b>5223</b>	<b>735</b>
<b>0,15M MCC + P</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	7,85	5,64	6,6	6,3	5,71	6,73	0,05	-1,74	3,37	3,23	3,61	<b>-1,74</b>	<b>7,85</b>	<b>4,11</b>
	<b>Vy</b>	798	769	566	594	701	332	4784	5456	527	454	438	<b>332</b>	<b>5456</b>	<b>575</b>
<b>0,015M TLM</b>	<b>LogK<sup>2</sup>(int)</b>	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	nc	nc	nc	nc	nc	nc	-2,92	-3,52	nc	-1,29	nc	<b>-3,52</b>	<b>-1,29</b>	<b>-2,51</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	2,25	3,55	3,12	3,06	3,06	3,52	nc	nc	1,13	0,17	1,73	<b>0,17</b>	<b>3,55</b>	<b>2,30</b>
	<b>Vy</b>	147	134	40	57	55	19	3977	4413	287	526	335	<b>19</b>	<b>4413</b>	<b>178</b>
<b>0,015M TLM + P</b>	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	nc	nc	nc	nc	nc	nc	-1,95	-2,89	nc	nc	nc	<b>-2,89</b>	<b>-1,95</b>	<b>-2,42</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	2,15	3,26	2,13	1,36	2,33	2,17	nc	nc	0,56	0,87	2,23	<b>0,56</b>	<b>3,26</b>	<b>1,90</b>
	<b>Vy</b>	38	53	5	7	38	20	4941	6213	5	172	75	<b>5</b>	<b>6213</b>	<b>46</b>
<b>0,15M TLM</b>	<b>LogK<sup>2</sup>(int)</b>	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	nc	nc	3,08	nc	nc	nc	-0,43	-2,32	nc	nc	nc	<b>-2,32</b>	<b>3,08</b>	<b>0,22</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	4,26	5,18	4,88	4,54	5,14	4,9	nc	nc	3,93	3,46	4,52	<b>3,46</b>	<b>5,18</b>	<b>4,50</b>
	<b>Vy</b>	162	142	16	10	13	4	3870	5224	68	225	134	<b>4</b>	<b>5224</b>	<b>86</b>
<b>0,15M TLM + P</b>	<b>LogK<sup>2</sup>(int)</b>	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
	<b>LogK<sup>3</sup>(int)</b>	nc	nc	nc	nc	nc	2,76	-0,54	-2,28	1,07	nc	nc	<b>-2,28</b>	<b>2,76</b>	<b>0,25</b>
	<b>LogK<sup>6</sup>(int)</b>	5,36	5,97	4,62	3,78	4,27	4,36	nc	nc	2,75	1,99	1,99	<b>1,99</b>	<b>5,97</b>	<b>3,91</b>
	<b>Vy</b>	219	233	11	14	45	28	4786	4786	47	78	33	<b>11</b>	<b>4786</b>	<b>79</b>

Tabela 4.5 Intervalos de confiança para o ajuste do modelo da capacitância constante aos dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas antes e após o tratamento com fósforo, variando o pH e a força iônica da solução (utilizando os valores de adsorção na faixa de pH de 2 a 12, ou 2 a 6, ou 2 a 6 e área superficial específica de 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)

Tratamento	Dados de entrada	F3,9Cr	F7,6Cr	F6,4Ni	F8,4Ni	F4,2Zn	F9,8Zn	F0,3Pb	F0,9Pb	F5,3Al	F11Al	F0
<b>0,015M MCC</b>	<b>2-12-BET<sup>1</sup></b>	175-601	100-345	47-163	76-262	64-221	22-74	1678-5777	2035-7008	260-895	274-944	361-1244
	<b>2-6 - BET<sup>2</sup></b>	260-897	149-514	88-302	140-481	105-362	44-153	2516-8663	2774-9552	389-1339	410-1413	540-1860
	<b>2-6 - 600<sup>3</sup></b>	643-2215	625-2151	402-1384	469-1614	377-1298	167-574	2344-8072	2605-8971	626-2155	565-1944	803-2764
<b>0,015M MCC +P</b>	<b>2-12-BET</b>	54-186	32-112	18-62	19-66	33-114	13-43	1420-4890	1787-6155	41-140	104-360	95-326
	<b>2-6 - BET</b>	111-382	64-221	49-169	50-174	81-279	32-112	3040-10467	3825-13171	83-287	217-746	200-688
	<b>2-6 - 600</b>	375-1291	412-1419	269-926	194-667	333-1147	121-417	2951-10161	3705-12758	286-983	508-1748	456-1570
<b>0,15M MCC</b>	<b>2-12-BET</b>	55-188	136-469	23-81	25-85	20-68	7-25	1413-4866	1718-5917	121-417	182-626	181-624
	<b>2-6 - BET</b>	87-300	254-874	46-157	59-202	38-132	20-70	2354-8105	3221-11091	200-688	337-1161	300-1033
	<b>2-6 - 600</b>	408-1405	493-1696	301-1037	331-1140	231-795	85-291	2321-7992	3134-10791	650-2238	712-2450	761-2622
<b>0,15M MCC + P</b>	<b>2-12-BET</b>	105-362	74-254	19-66	22-76	34-118	19-64	1357-4971	1583-5452	62-213	61-211	59-202
	<b>2-6 - BET</b>	221-760	181-624	44-153	61-209	98-337	59-205	2903-9996	3390-11674	149-514	130-446	122-421
	<b>2-6 - 600</b>	479-1649	461-1589	340-1169	356-1227	421-1448	199-686	2870-9884	3274-11273	316-1089	272-938	263-905

<sup>1</sup> = adsorção na faixa de pH de 2 a 12 com área determinada por BET; <sup>2</sup> = adsorção na faixa de pH de 2 a 6 com área determinada por BET; <sup>3</sup> = adsorção na faixa de pH de 2 a 6 com área atribuída de 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Tabela 4.6 Intervalos de confiança para o ajuste do modelo da tripla camada difusa modificado aos dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas antes e após o tratamento com fósforo, variando o pH e a força iônica da solução (utilizando os valores de adsorção na faixa de pH de 2 a 12, ou 2 a 6, ou 2 a 6 e área superficial específica de 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)

Tratamento	Dados de entrada	F3,9Cr	F7,6Cr	F6,4Ni	F8,4Ni	F4,2Zn	F9,8Zn	F0,3Pb	F0,9Pb	F5,3Al	F11Al	F0
<b>0,015M TLM</b>	<b>2-12-BET<sup>1</sup></b>	42-151	15-55	21-77	15-53	18-66	2-6	1641-5913	2104-7244	19-68	30-107	20-72
	<b>2-6 - BET<sup>2</sup></b>	64-230	22-81	42-151	27-96	30-109	2-6	2459-8862	2747-9461	28-102	54-194	30-107
	<b>2-6 - 600<sup>3</sup></b>	88-304	80-277	24-83	34-118	33-114	11-39	2386-8217	2648-9118	172-593	316-1087	201-692
<b>0,015M TLM + P</b>	<b>2-12-BET</b>	64-230	30-109	33-117	27-96	44-160	7-26	1415-4872	1778-6122	54-196	61-222	38-136
	<b>2-6 - BET</b>	144-520	64-230	108-390	85-305	122-441	14-49	3028-10428	3805-13101	123-443	135-488	85-307
	<b>2-6 - 600</b>	23-79	32-110	3-10	4-14	23-79	12-41	2965-10209	3728-12837	3-10	103-355	45-155
<b>0,15M TLM</b>	<b>2-12-BET</b>	12-45	30-107	15-55	4-13	11-38	5-17	1409-4851	1715-5907	33-119	30-107	54-196
	<b>2-6 - BET</b>	17-62	44-160	30-109	5-17	20-72	13-47	2347-8083	3215-11072	56-202	56-200	74-266
	<b>2-6 - 600</b>	97-335	85-293	10-33	6-21	8-27	2-8	2322-7996	3134-10793	41-140	135-465	80-277
<b>0,15M TLM + P</b>	<b>2-12-BET</b>	38-136	12-43	15-55	30-107	11-40	4-13	1355-4665	1579-5438	36-130	41-149	48-175
	<b>2-6 - BET</b>	83-298	29-104	28-100	63-226	23-83	1-4	2898-9979	2959-10188	80-290	95-341	108-390
	<b>2-6 - 600</b>	131-452	140-481	7-23	8-29	27-93	17-60	2873-9888	2872-9888	28-97	47-161	20-68

<sup>1</sup> = adsorção na faixa de pH de 2 a 12 com área determinada por BET; <sup>2</sup> = adsorção na faixa de pH de 2 a 6 com área determinada por BET; <sup>3</sup> = adsorção na faixa de pH de 2 a 6 com área atribuída de 600 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

## 4.6 CONCLUSÕES

A adsorção de chumbo variando a concentração inicial apresentou isotermas do tipo - L (Langmuir) em algumas amostras (F3,9Cr, F7,6Cr e F0,3Pb) e do tipo - C (constante) em todas as outras. Os modelos empíricos de Lagmuir e Freundlich se ajustaram com altos coeficientes de determinação aos dados de adsorção, nas amostras com isotermas tipo - L ( $R^2$  médio = 0,92 e 0,87, respectivamente).

O comportamento da adsorção de chumbo nas ferrihidritas foi muito semelhante entre todas as amostras. A adsorção foi máxima em valores de pH acima de 6,0 e, em valores de pH entre 2,5 e 4, foi 50% da máxima.

O modelo químico da capacitância constante (MCC) ajustou os dados de adsorção para as diferentes concentrações de chumbo, valores de pH e força iônica. Tanto para as amostras não tratadas quanto para as tratadas com fósforo, foi utilizado somente um complexo bidentado para o ajuste ((FeO)<sub>2</sub>Pb).

O modelo da tripla camada difusa (TLM) apresentou um ajuste melhor do que o MCC. A amplitude da média da variância global ( $V_y$ ) para o MCC foi de 76 a 255 e para o TLM foi de 34 a 67. Para a maior parte das amostras, foram utilizados, no ajuste, um complexo bidentado ((FeO)<sub>2</sub>Pb) e um complexo de esfera externa ((FeO-)<sub>2</sub>-Pb<sup>2+</sup>).

## 4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, H. E.; HALL, R. H.; BRISBIN, T. D. Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. **Environmental Science and Technology**, v. 14, p. 441-443, 1980.

BONDIETTI, G.; SINNIGER, J.; STUMM, W. The reactivity of Fe(III) (hydr)oxides effects of ligands in inhibiting the dissolution. **Colloids and Surfaces A**, v. 79, p. 157-167, 1993.

COMBES, J. M.; MANCEAU, A.; CALAS, G. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: I. Hydrolysis and formation of ferric gels. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p. 583-594, 1989.

COMBES, J. M.; MANCEAU, A.; CALAS, G. Formation of ferric oxides from aqueous solutions: a polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy: II. Hematite formation from ferric gels. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 1083-1091, 1990.

CORNELL R. M.; SCHWERTMANN U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 658 p., 2003.

- DAVIS, J. A.; JAMES, R. O.; LOCKIE, J. O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 63, p. 48-99, 1978.
- DRITS, V. A.; SAKHAROV, B. A.; SALYN, A. L.; MANCEAU, A. Structural model for ferrihydrite. **Clay Minerals**, v. 28, p. 185–208, 1993.
- DYER, J. A.; TRIVEDI, P.; SCRIVNER, N. C. SPARKS, D. L. Lead sorption onto ferrihydrite. 2. Surface complexation modeling. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 915-922, 2003.
- DZOMBAK, D. A.; MOREL, F. **Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferric Oxide**. New York: Wiley, 1990.
- FAN, M.; BOONFUENG, T.; XU, Y.; AXE, L.; TYSONB, T. A. Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 39–48, 2005.
- FORD, R. G.; KEMNER, K. M.; BERTSCH, P. M. Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel- and lead-ferrihydrite coprecipitates. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 39–48, 1999.
- GIOVANOLI, R.; CORNELL, R. M. Crystallization of metal substituted ferrihydrites. **Zeitschrift für Pflanzenernähr Bodenk**, v. 155, p. 455-460, 1992.
- GOLDBERG, S. Use of surface complexation models in soil chemical systems. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Advances in Agronomy**. Newark: Academic Press, Inc, v. 47, 1992, p. 233–329.
- GOLDBERG, S.; KABENGI, N. J. Bromide adsorption by reference minerals and soils. **Vadose Zone Journal**, v. 9, p. 780–786, 2010.
- GOLDBERG, S.; SPOSITO, G. A chemical model of phosphate adsorption by soils: 1. Reference oxide minerals. **Soil Science Society of America Journal**, v. 48, p. 772-778, 1984.
- HELSEL, D. R.; HIRSCH R. M. **Statistical Methods in Water Resources**. Elsevier. 1995.
- HERBELIN, A. L.; WESTALL, J. C. FITEQL 4.0: **A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data**. Report 99–0a, Corvallis: Department of Chemistry, Oregon State University, 1999.
- HERNBERG, S. Lead Poisoning in a Historical Perspective. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 38, p. 244-254, 2000.
- MAILLOT, F.; MORIN, G.; WANG, Y.; BONNIN, D.; ILDEFONSE, P.; CHANEAC, C.; CALAS, G. New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, p. 2708–2720, 2011.
- MANCEAU, A. Critical evaluation of the revised akdalaite model for ferrihydrite. **American Mineralogist**, v. 96, p. 521–533, 2011.

- MANCEAU, A. Evaluation of the structural model for ferrihydrite derived from real-space modelling of high-energy X-ray diffraction data. **Clay Minerals**, v. 44, p. 19–34, 2009.
- MANCEAU, A.; CHARLET, L.; BOISSET, M. C.; DIDIER, B.; SPADINI, L. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. **Applied Clay Science**, v. 7, p. 201-223, 1992.
- MATOTT, L. S.; RABIDEAU, A. J. ISOFIT: A program for fitting sorption isotherms to experimental data. *Environmental Modelling & Software*, v. 23, p. 670-676, 2008.
- REICH, T. J.; DAS, S.; KORETSKY, C. M.; LUND, T. J.; LANDRY, C. J. Surface complexation modeling of Pb(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. **Chemical Geology**, v. 275, p. 262–271, 2010.
- SCHEINOST, A. C.; ABEND, S.; PANDYA K. I.; SPARKS, D. L. Kinetic controls on Cu and Pb sorption by ferrihydrite. **Environmental Science Technology**, v. 35, p. 1090-1096, 2001.
- SPOSITO, G. Derivation of the freundlich equation for ion exchange reactions in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, p. 652-654, 1980.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 277 p., 1989.
- STUMM, W.; KUMMERT, R.; SIGG, L. A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. **Croatica Chemica Acta**, v. 53, p. 291-312, 1980.
- SWEDLUND, P. J.; WEBSTER, J. G.; MISKELLY, G. M. The effect of SO<sub>4</sub> on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: ternary complexes and site heterogeneity. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 1671–1689, 2003.
- TIBERG, C.; SJÖSTEDT, C.; PERSSON, I.; GUSTAFSSON, J. P. Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite. **Geochemica et Cosmochemica Acta**, v. 120, p. 140-157, 2013.
- TRIVEDI, P.; DYER, J. A.; SPARKS, D. L. Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment. **Environmental Science Technology**, v. 37, p. 908-914, 2003.
- WANG, X.; LIU, F.; TAN, W.; LI, W.; FENG, X.; SPARKS, D. L. Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: comparison with well-crystalline Fe (Hydr)Oxides. **Soil Science**, v. 178, n. 1, p. 1-11, 2013.
- WESTALL, J. C. **FITEQL A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data: Version 2.0**. Department of Chemistry, Oregon State University, 1982.



XU, Y.; BOONFUENG, T.; AXEA, L.; MAENG, S.; TYSON, T. Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 28–40, 2006.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ferrihidrita foi coprecipitada com diferentes concentrações de metais de transição, que indica a possibilidade da presença desses metais na estrutura deste mineral em ambientes naturais. A quantidade de metal que substituiu o ferro foi dependente da relação de raios e da solubilidade do metal. Na etapa de síntese das ferrihidritas, a maior dificuldade encontrada foi a grande quantidade de mineral sintetizado. Cerca de 50 g de material foi necessário para os experimentos de adsorção programados, mais 50 g foi sintetizada para manter uma reserva de segurança e para futuros trabalhos.

As ferrihidritas coprecipitadas com maiores concentrações de metal foram mais estáveis. A cristalinidade da ferrihidrita coprecipitada com chumbo foi a menor, embora tenha sido a amostra com menor substituição isomórfica. A maior estabilidade da ferrihidrita modifica seu comportamento químico. A experiência adquirida durante os experimentos de coprecipitação permitiu concluir para os próximos experimentos que: a concentração dos elementos em questão deve ser determinada durante a lavagem; e as diferentes sínteses devem acabar sua reação no mesmo valor de pH e não em uma faixa.

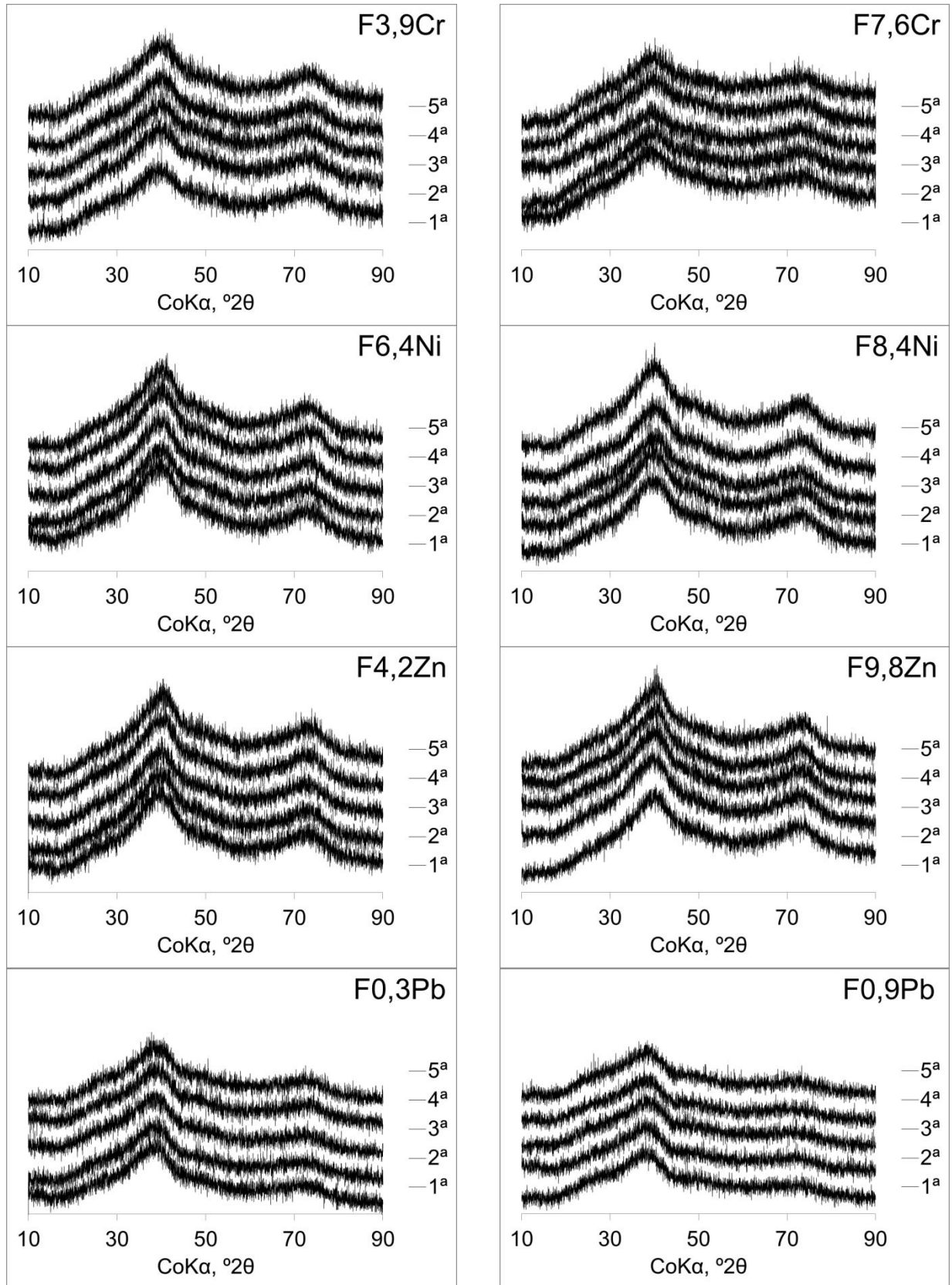
Os valores de pH no ponto de carga zero indicaram a formação de complexos de superfície de esfera interna do fósforo com as ferrihidritas, independente do metal coprecipitado. As amostras coprecipitadas com chumbo apresentaram a maior capacidade de adsorção e a menor dessorção, resultados observados no ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.

O modelo da capacitância constante ajustou os dados de adsorção de fósforo e chumbo variando o pH e a força iônica, sendo seu ajuste melhor para a maior força iônica (0,15M NaCl) em todas as amostras de ferrihidrita. O modelo da tripla camada difusa modificado não ajustou os dados de adsorção de fósforo por apresentar muitos parâmetros e se ajustou à adsorção de chumbo.

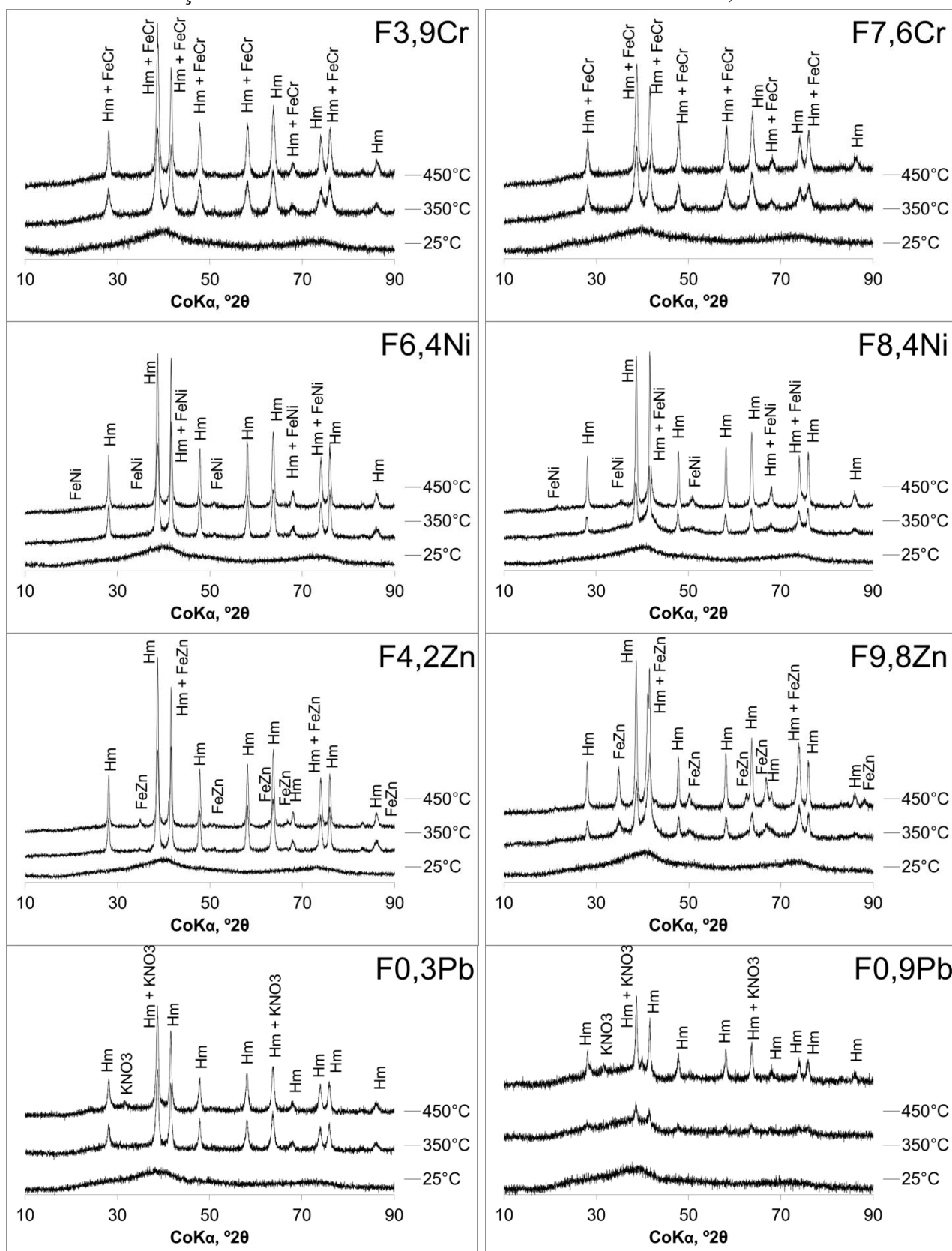
Os complexos utilizados no ajuste foram os monodentados para o fósforo e bidentado para o chumbo. A atribuição de um valor de área superficial específica (ASE) de  $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  alterou o ajuste dos modelos, tendo interferência tanto nos valores das constantes quanto no erro. O erro foi maior para os ajustes com ASE atribuída.

Para trabalhos futuros, as perspectivas são de modelagem da adsorção variando a concentração na solução inicial em conjunto com os envelopes de adsorção. Além disso, há perspectiva de determinação das constantes de protonação de deprotonação para cada mineral.

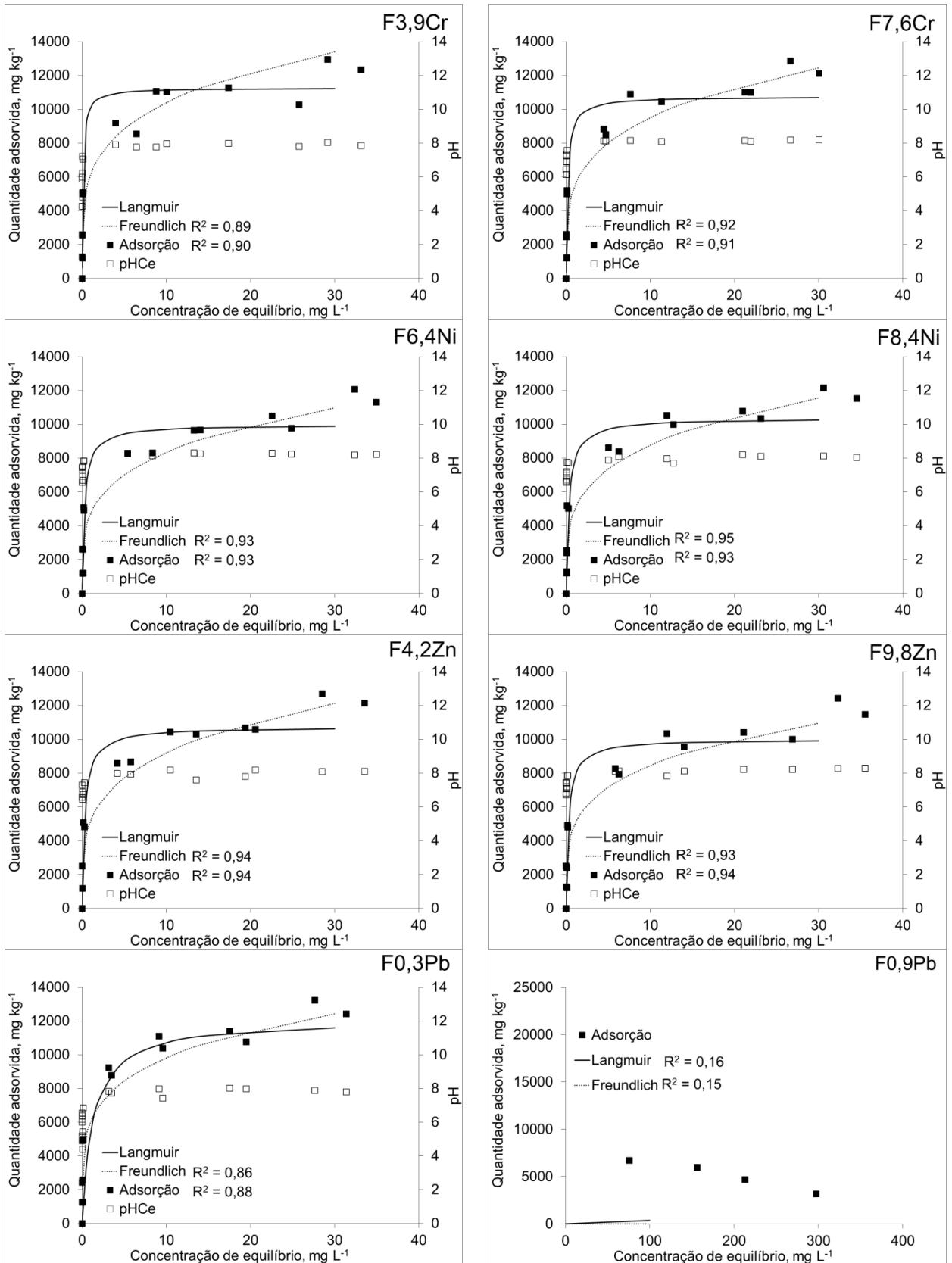
ANEXO A - Difração de raios-X das amostras coletadas durante a lavagem das ferrihidritas, após a 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> lavagens.



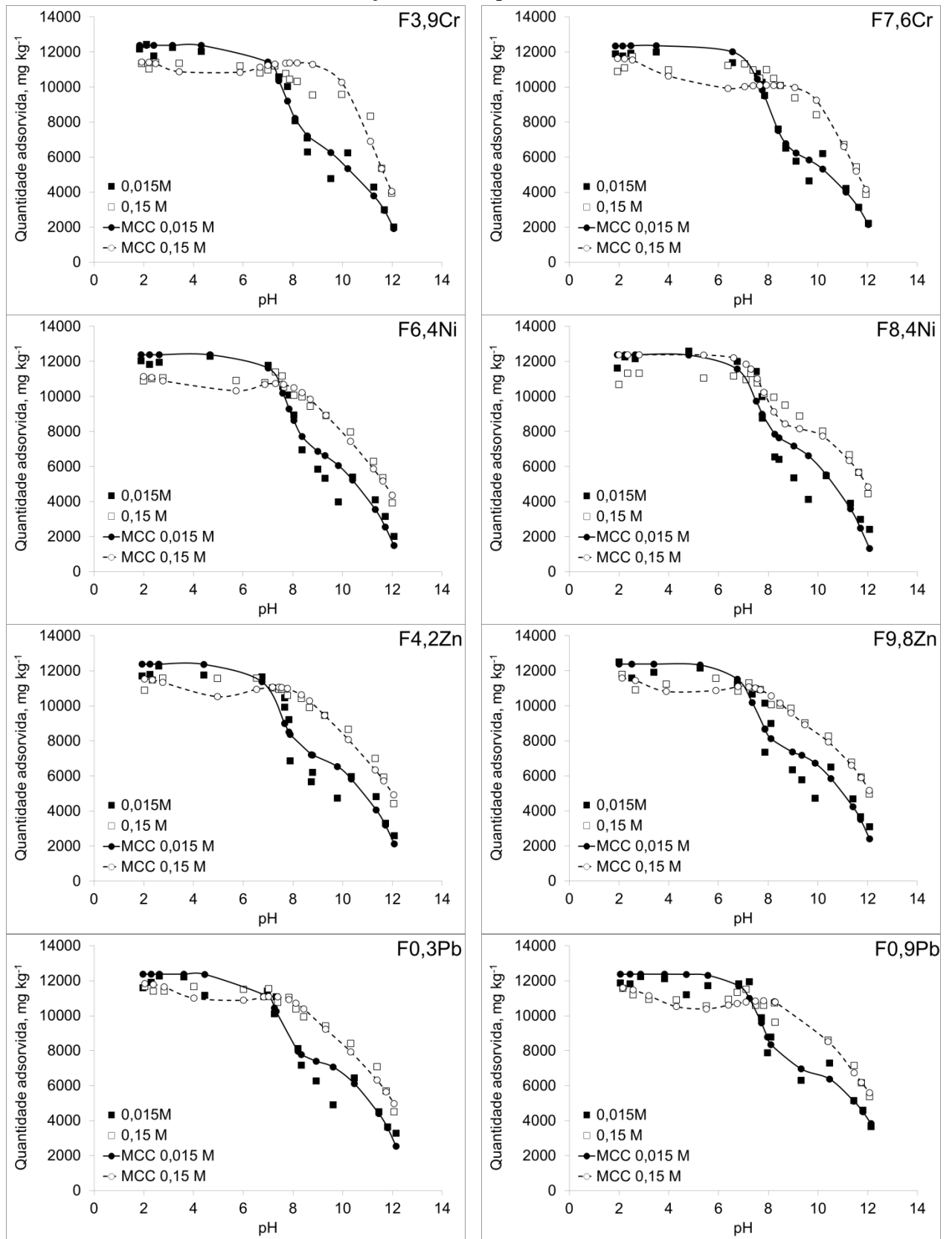
ANEXO B - Difração de raios-X das amostras de ferrihidritas tratadas a 25, 350 e 450°C.



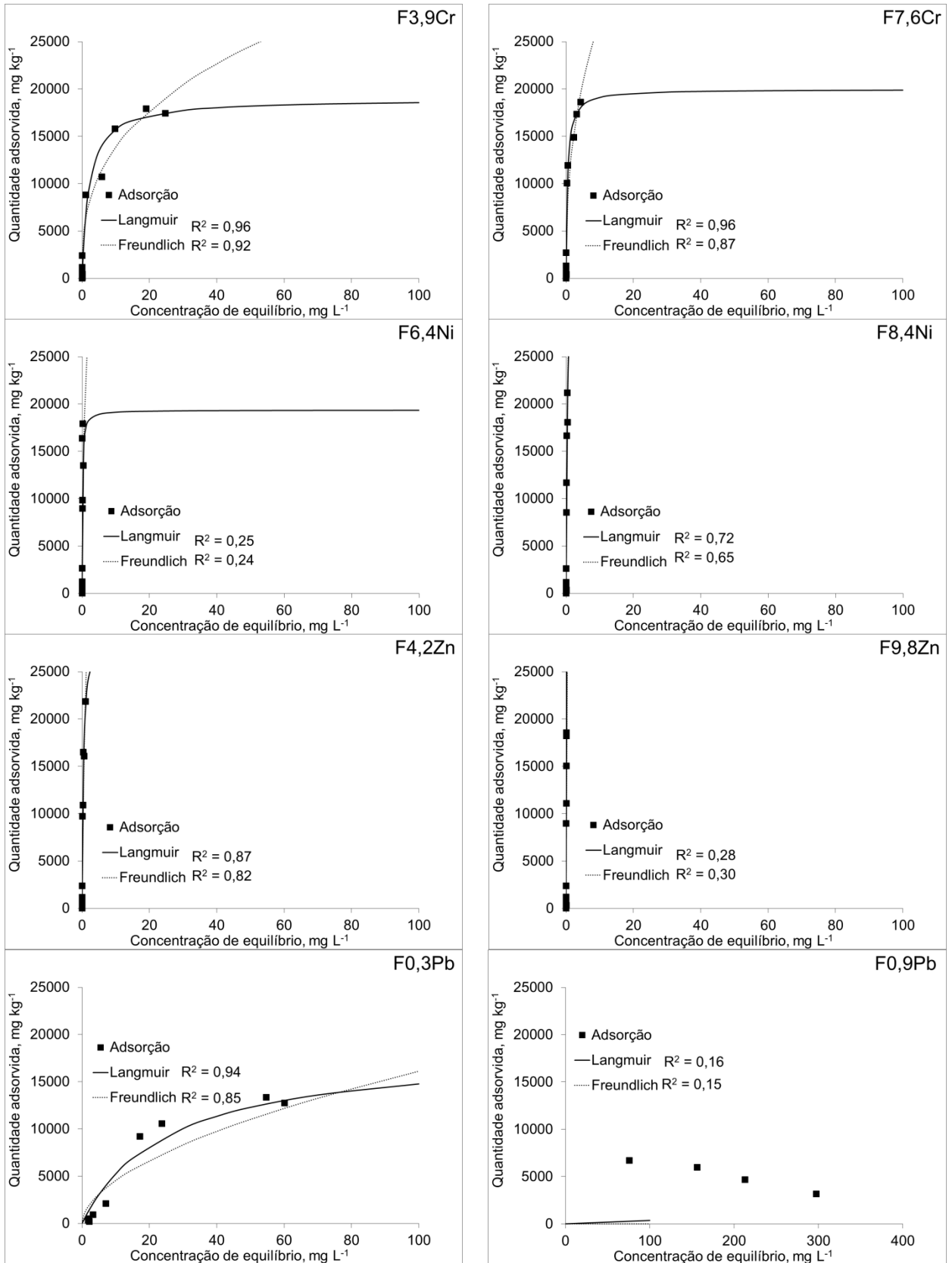
ANEXO C - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas e pH da solução de equilíbrio (pHCe).



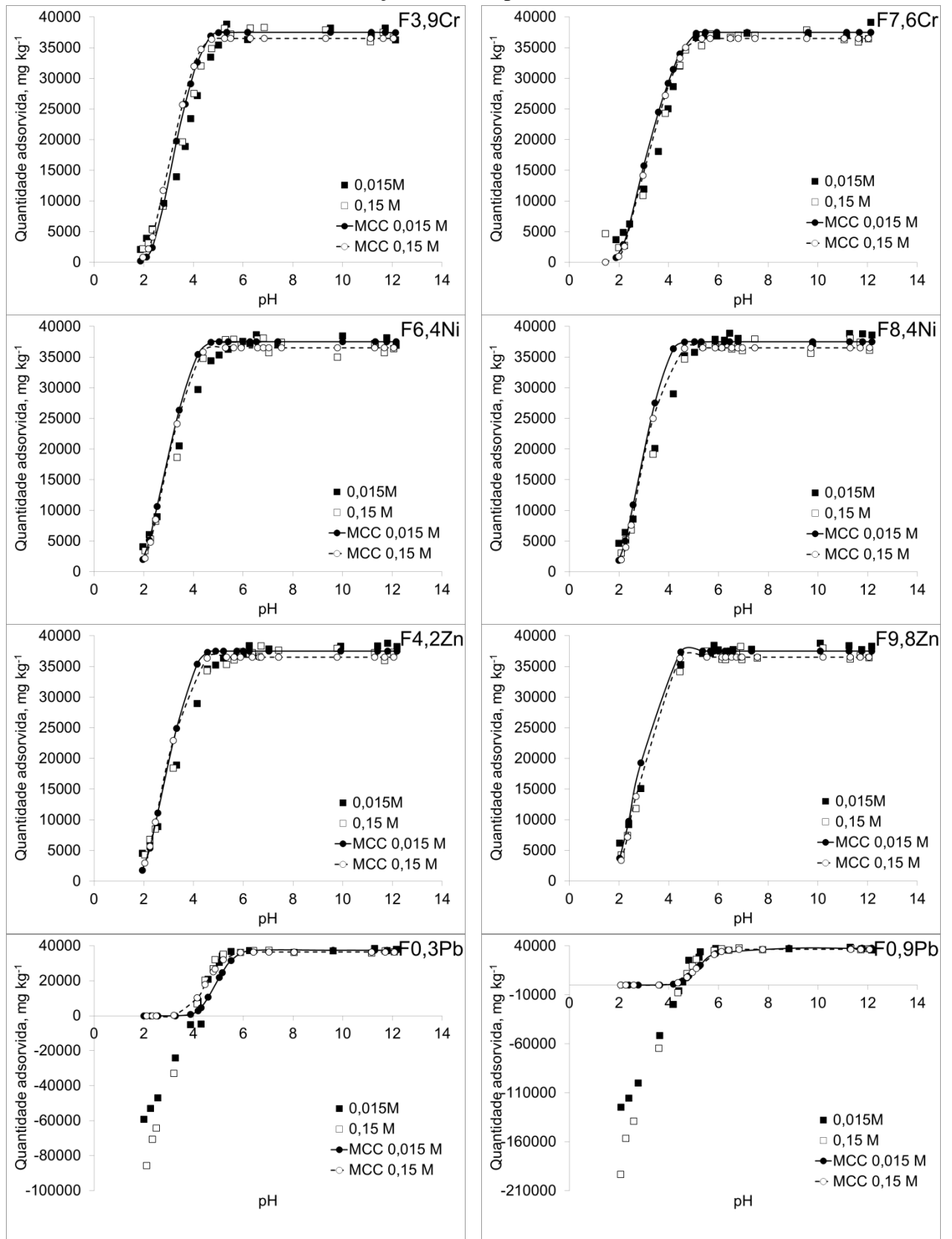
ANEXO D - Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH.



ANEXO E - Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção de fósforo nas ferrihidritas.

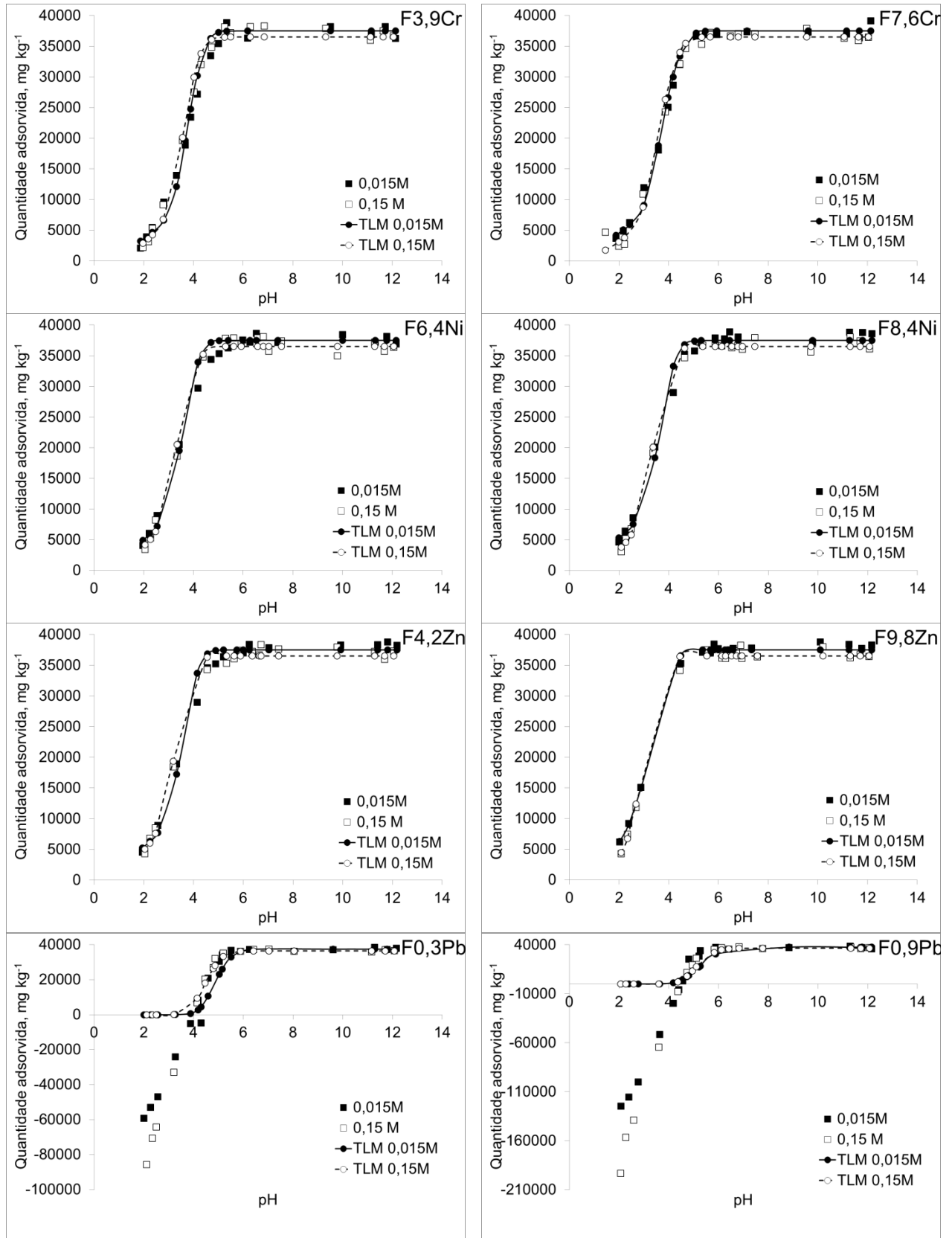


ANEXO F - Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH.

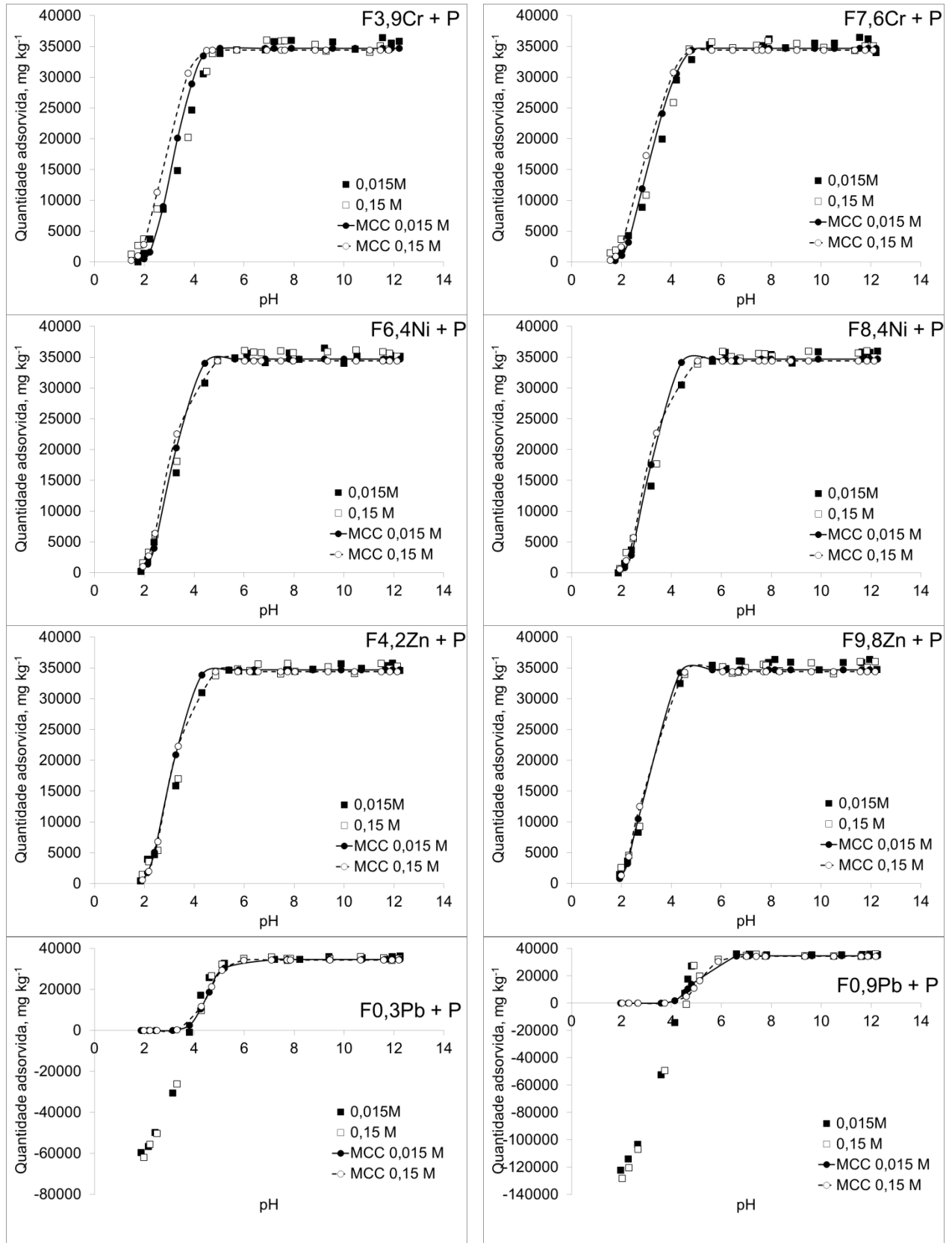




ANEXO G - Ajuste do modelo da tripla camada difusa modificado (TLM) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas variando a força iônica e o pH.



ANEXO H - Ajuste do modelo da capacitância constante (MCC) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas tratadas com fósforo variando a força iônica e o pH.



ANEXO I - Ajuste do modelo da tripla camada difusa modificado (TLM) para dados de adsorção de chumbo nas ferrihidritas tratadas com fósforo variando a força iônica e o pH.

