

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Taine Cristina Moreira

Adsorção e dessorção de fósforo no subproduto da indústria cerâmica e na matéria-prima submetida à pré-tratamento térmico

**Monte Carmelo – MG
2018**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Taine Cristina Moreira

Adsorção e dessorção de fósforo no subproduto da indústria cerâmica e na matéria-prima submetida à pré-tratamento térmico

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Agronomia, Campus Monte Carmelo, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Agrônoma.

Orientador: Prof. Dr. Enio Tarso de Souza Costa.

**Monte Carmelo – MG
2018**

Taine Cristina Moreira

Adsorção e dessorção de fósforo no subproduto da indústria cerâmica e na matéria-prima submetida à pré-tratamento térmico

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Agronomia, Campus Monte Carmelo, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Agrônoma.

Monte Carmelo, 29 de junho de 2018

Banca Examinadora

Prof. Dr. Enio Tarso de Souza Costa
Orientador

Prof. Dr. Bruno Nery Fernandes Vasconcelos
Membro da Banca

Prof. Dra. Gleice Aparecida de Assis
Membro da Banca

**Monte Carmelo – MG
2018**

DEDICATÓRIA

AO ESPÍRITO SANTO.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente ao Espírito Santo, pois é Ele quem está comigo em todos os momentos me capacitando, demonstrando seu amor e me direcionando em cada passo.
- Agradeço aos meus pais José e Maria pelo imenso amor dedicado a mim, pela compreensão, pelo apoio, pelo cuidado, pela simplicidade e por me ensinarem princípios que nunca serão esquecidos.
- Agradeço ao meu irmão Alison e minha cunhada Adriana por tantas palavras de apoio, por respeitarem minhas decisões e além de tudo por me ensinarem a fazer o bem.
- Agradeço ao meu namorado Breno por estar sempre ao meu lado, por ter trazido vida novamente a mim através de Jesus, por me acalmar quando tudo parece desabar, por me apoiar, por seu grande amor e por sempre me ensinar que o caminho certo a seguir é ao lado do Senhor Jesus.
- Agradeço a minha sogra Célia, meu sogro Valdeci e meu cunhado Bríscio por tantos ensinamentos que só me aproximam cada vez mais de Jesus, por me apoiarem e me acalmarem em momentos de angústia.
- Agradeço ao meu orientador Dr. Enio Tarso de Souza Costa por tamanha bondade em seu coração, por ser tão compreensivo, por ter me ajudado tanto e por ser uma pessoa íntegra.
- Agradeço aos meus amigos que de alguma forma me ajudaram em cada passo e viveram experiências inesquecíveis ao meu lado.
- Agradeço a toda equipe que trabalhou no Laboratório de Ciência do Solo (LCSOL) em especial a Mestranda Camila Borges por ser tão querida, inteligente, por ter tido paciência comigo e por ser tão dedicada ao que faz.
- Agradeço ao Técnico Paulo Magalhães Neto por ter me ajudado tanto, por muitos momentos alegres e por ser tão correto.
- Agradeço a toda equipe que trabalha na Universidade Federal de Uberlândia pela amizade, pela oportunidade de aprender e aprimorar meus conhecimentos.

- Agradeço aos professores Dr. Bruno Nery Fernandes Vasconcelos e Dra. Gleice Aparecida de Assis, por aceitarem o convite para participar da defesa como membros da banca e pelas sugestões e contribuições.

- Agradeço às Instituições e colaboradores:

- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG – Projeto CAG - APQ-01850-16);

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq);

- Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES);

- Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG/UFU);

- Laboratório de Ciência do Solo (LCSOL) do Campus Monte Carmelo / ICIAG/UFU.

- Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA);

- Agradeço à Cerâmica Carmelo Ltda., com sede em Monte Carmelo – MG, pela permissão na coleta de materiais e pela abertura as visitas para conhecer o processo de fabricação de telhas e tijolos.

- Agradeço pela vida, pois ela tem me proporcionado buscar o real motivo pelo qual eu nasci, que é pra viver completamente a vontade de Deus.

SUMÁRIO

RESUMO	7
1. INTRODUÇÃO	8
2. MATERIAL E MÉTODOS	11
2.1 Coleta dos Materiais	11
2.2 Pré-tratamento térmico	12
2.3 Caracterização	12
2.4 Ajuste de pH.....	12
2.5 Adsorção	14
2.6 Dessorção	16
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
3.1 Caracterização física.....	17
3.2 Adsorção	18
3.2.1 Formas linearizadas de Langmuir e Freundlich.....	18
3.2.2 Modelos de Langmuir e Freundlich	23
3.3 Dessorção	27
3.3.1 Quantidade e porcentagem dessorvidas	27
4. CONCLUSÕES	31
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

Adsorção e dessorção de fósforo no subproduto da indústria cerâmica e na matéria-prima submetida à pré-tratamento térmico

RESUMO

As telhas e tijolos são constituídos pela mistura de diversos tipos de argila, denominada de matéria-prima (MP), processada e tratada termicamente entre 600 a 1400°C. Durante o processo produtivo da indústria cerâmica geram-se os cacos de telhas e tijolos, denominados de subproduto da indústria cerâmica (SIC), o qual apresenta potencial para utilização em filtros adsorventes. Esses filtros contendo o SIC podem ser empregados no tratamento de águas residuária da cafeicultura (ARC). No entanto, é interessante conhecer a dinâmica dos nutrientes presentes nas ARC ao entrarem em contato com o SIC para melhor entender a sua composição após o processo de filtragem. Diante disso, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a adsorção e dessorção de P na MP após pré-tratamento térmico em diferentes temperaturas e no SIC. Foram coletadas amostras da MP e do SIC, sendo a MP tratada termicamente a 0, 300, 600 e 900°C em forno mufla por um período de 30 minutos. O SIC representa uma mistura de MP processadas e tratadas termicamente entre 600 a 1400°C. Essas amostras foram avaliadas quanto a adsorção e dessorção de P utilizando para comparação uma amostra de Latossolo Vermelho (muito argiloso). Na adsorção, foram adicionadas quantidades pré-determinadas de HCl ou NaOH 0,01 mol L⁻¹ sobre 20 mL de NaCl a 30 mmol L⁻¹ para equilíbrio do valor de pH igual a 5,5±0,2. Na sequência, foram adicionadas quantidades crescentes de P (0; 0,15; 0,30; 0,60; 0,90 e 1,80 mmol L⁻¹) contidas em 10 mL de solução de NaCl a 30 mmol L⁻¹ e com o pH ajustado para 5,5. O tempo de reação foi de 72 horas alternando 12 horas de agitação e 12 horas de repouso. Na sequência, foi realizada a dessorção adicionando 30 mL de NaCl a 30 mmol L⁻¹, seguindo os mesmos procedimentos da adsorção. As quantificações de P foram determinadas por colorimetria. Constatou-se que os modelos de Langmuir e Freundlich foram adequados para descrever o comportamento sortivo de P na MP, no SIC e no LV. O tratamento térmico na MP a 300°C proporcionou aumento na retenção de P e a 600°C redução na dessorção desse nutriente. O tratamento térmico na MP acima de 600°C contribuiu para reduzir a capacidade adsortiva e aumentar a capacidade dessorativa de P. A quantidade adsorvida de P no SIC foi inferior a MP tratada termicamente a 600°C e superior a MP tratada termicamente a 900°C, mas todas inferiores ao LV.

PALAVRAS CHAVE: reaproveitamento, argila, sorção.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vem crescendo a demanda por construções civis, nas quais comumente são utilizadas as telhas e os tijolos. Esses materiais são constituídos por matéria-prima (MP) que é formada pela mistura de diversos tipos de argila que, depois de prensada e moldada, recebe tratamento térmico. Durante o processo de fabricação destes materiais, as peças de telhas e tijolos que quebram, trincam, deformam e não se enquadram dentro do padrão de qualidade da empresa são descartadas e acondicionadas nos pátios do entorno da indústria cerâmica, sendo denominadas neste trabalho de subproduto da indústria cerâmica (SIC).

As pilhas de cacos de telhas e de tijolos acumuladas nas indústrias cerâmicas constituem passivos ambientais e necessitam de uma disposição correta. Atualmente, esse material vem sendo utilizado principalmente para pavimentação de estradas e em aterramento de lixo doméstico. O material também pode ser utilizado no revestimento de quadras de tênis e ser incorporado ao processo produtivo de telhas de tijolos (VIEIRA; SOUZA; MONTEIRO, 2004). No entanto, todas essas demandas são inferiores às quantidades geradas.

Durante o tratamento térmico na indústria cerâmica, a MP é aquecida a uma temperatura que pode variar de 600 até 1400°C. Com isso, ocorrem várias transformações mineralógicas que podem potencializar a capacidade sortiva da MP trazendo benefícios quando se pensa no reaproveitamento do subproduto gerado, o SIC. Uma adicional vantagem das transformações da argila está associada a estabilidade física que esse material adquire com o tratamento térmico quando comparado a outros materiais não tratados, como a própria MP *in natura* e os solos. Assim, o uso do SIC, em filtros adaptados para o tratamento de águas residuárias da cafeicultura (ARC) geradas no processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro, pode constituir uma alternativa interessante.

O processamento pós-colheita dos frutos do cafeeiro, responsável pela geração das ARC, se divide em via seca e úmida (BORÉM, 2008). O processamento via seca ocorre quando os frutos são colhidos e levados para moega, posteriormente transferidos para o lavador e o separador e o produto resultante é denominado de café natural, também conhecido como café coco ou de terreiro. Já o processamento por via úmida segue essa mesma sequência, porém após a passagem no lavador e separador, os frutos são transferidos para o descascador e dependendo da forma de processamento adotada pelo produtor, o fruto pode ainda passar pelo despulpador ou desmucilador. O produto resultante destes processamentos é

denominado, respectivamente, de café descascado ou despulpado ou desmucilado. Alguns procedimentos pós-colheita são comuns para as duas vias e outros específicos da via úmida, resultando em produtos processados com diferentes qualidades, além de ARC com diferentes composições (CASTOLDI, GUSTAVO; CASTOLDI GABRIEL, 2013).

No processamento via seca, consumo médio de água no lavador e separador varia de 0,1 a 0,2 L para cada litro de frutos. Já no processamento via úmida, o café necessita de ser descascado e despulpado gerando em torno de 3 a 5 L de água para cada litro de frutos (BORÉM, 2008). De acordo com esse autor, devido a grande geração de ARC, se estas forem descartadas irregularmente no solo, podem causar a poluição ambiental devido a sua elevada carga orgânica e demanda bioquímica de oxigênio, além de possuírem elementos na sua composição, como o P, K e N, que necessitam ser aplicados com critérios. Se lançadas indiscriminadamente em corpos d'água, as ARC podem causar eutrofização devido ao aporte desses nutrientes, sobretudo de N e P, os quais promovem o desenvolvimento desordenado do fitoplâncton causando o desequilíbrio do meio e a morte de peixes por hipóxia. Assim, o pré-tratamento destas ARC é de extrema importância ambiental e seu reaproveitamento para fertilização da própria lavoura cafeeira também pode ter impactos econômicos positivos (BRASIL; MATOS; FIA, 2003; MATOS et al., 2007). De acordo com a legislação brasileira, para a disposição em corpos hídricos, as ARC deverão receber um tratamento prévio para enquadramento dentro dos padrões permissíveis para lançamento de efluentes em corpos d'água. Para sua disposição no solo, também está previsto na legislação que a aplicação seja realizada de forma adequada (CONAMA, 2011).

Conforme descrito, a reutilização das ARC apresenta impactos positivos muito relevantes, por possibilitar o reaproveitamento dos nutrientes, com N, P e K na lavoura cafeeira e pela alternativa de sua disposição no solo de forma controlada. Aliada a esses benefícios, tem-se ainda a redução dos estigmas negativos decorrentes da não reutilização dos subprodutos e dos passivos ambientais oriundos do seu armazenamento em barragens de contenção, muitas vezes sujeitas aos riscos envolvidos com a possibilidade de seu rompimento ou extravasamento. Adicionalmente, o reaproveitamento das ARC pode viabilizar o processo de certificação da lavoura cafeeira agregando valor ao produto e aumentando a rentabilidade do produtor. No entanto, até o momento, sua aplicação tem sido limitante devido à elevada carga orgânica, ao entupimento dos equipamentos de irrigação e a possibilidade de causar fitotoxidez às plantas (BATISTA et al., 2005 e 2007).

Na tentativa de facilitar a reutilização das ARC para fertilização das lavouras propõe-se o seu tratamento por meio de uma filtragem antes da sua aplicação no solo (MOTTA;

ZANARDO; CABRAL JUNIOR, 2001). Esse tratamento reduzirá a quantidade de partículas orgânicas, a demanda bioquímica de oxigênio e interferirá na concentração dos nutrientes (e.g., N, P, K, Ca e outros). Porém, para avaliar o tratamento destas ARC é necessário conhecer a dinâmica deste nutriente não somente no SIC, mas na MP tratada em diferentes temperaturas para tentar elucidar a influência desse material na composição final da ARC tratada.

Para utilização do SIC, torna-se de fundamental conhecer a sua afinidade com alguns dos nutrientes contidos nas ARC. Entre esses nutrientes, o P foi escolhido em função de sua forte capacidade de ficar retido na fração argila, sobretudo nos minerais silicatados e nos óxidos presentes no SIC. A concentração de P nas ARC poderá ter sua concentração afetada pelo processo de filtração ao entrar em contato com o SIC devido às reações de sorção que podem envolver tanto a adsorção, precipitação e complexação (BARROW, 2008; SPARKS, 1995). Também se torna necessário conhecer melhor a influência do tratamento térmico na variação dos parâmetros de adsorção e dessorção de P, uma vez que o SIC é composto por uma mistura de MP que passou por diferentes temperaturas. Essa informação contribuirá para prever o desempenho do SIC em alterar as características das ARC, após sua filtração, sobretudo com relação ao nutriente P por ser fortemente retido pelas argilas.

Reconhecido como macronutriente por ser aplicado no solo e exigido em grandes quantidades pelas plantas (MALAVOLTA, 2006), o P pode ser encontrado nas diversas formas na solução do solo. A espécie aniônica monovalente (H_2PO_4^-) predomina em pH 5,5 e constitui a forma preferencialmente absorvida pelas plantas (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007; VAN RAIJ, 2011). Na solução do solo, os ânions fosfatos mono e divalente (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) são considerados pouco móveis por serem bastante retidos pela matriz sólida (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007; POZZA et al., 2009). Devido à elevada retenção por minerais silicatados e óxidos, a deficiência de P na maioria dos solos brasileiros é bastante expressiva (KÄMPF; CURI, 2000 e 2003; LOPES; GUILHERME; RAMOS, 2012). Por esta razão, o P é considerado limitante para o desenvolvimento de plantas, sendo necessária a aplicação de elevadas doses de fertilizantes fosfatados nas adubações, principalmente quando o solo possui elevado teor de argila (VAN RAIJ, 2011). Dessa forma, somente mediante a aplicação no solo de grandes quantidades de fertilizantes fosfatados, esse meio passará, ao invés de dreno, a ser fonte do nutriente para as plantas (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007).

Diante do exposto, qualquer tentativa de reutilização das ARC pode constituir uma alternativa ambientalmente e economicamente viável devido a sua capacidade de aportar nutrientes no solo para as plantas. No entanto, a reutilização das ARC somente torna-se viável

mediante algum tipo de tratamento. Entre esses tratamentos conforme já descrito, sua filtração em colunas contendo o SIC apresenta potencial de ser utilizado, mas para isso torna-se necessário avaliar sua capacidade de retenção de nutrientes, como o N, P, K, Ca e outros. Para conhecer a capacidade de retenção de P pelo SIC, além da influência do tratamento térmico nessa intensidade de retenção, esse trabalho teve como objetivo geral avaliar a adsorção e dessorção de P na MP após pré-tratamento térmico em diferentes temperaturas e no SIC. Como objetivos específicos têm-se: i) Verificar o comportamento adsorptivo e dessorptivo de P na MP tratada termicamente e no SIC, comparando-os com outro adsorvente inorgânico; ii) Verificar a adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich na descrição do comportamento sorptivo de P na MP tratada termicamente e no SIC, comparando-os com outro adsorvente inorgânico e iii) Avaliar o efeito do pré-tratamento térmico na potencialização dos parâmetros sorptivos e dessorptivos da MP.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta dos Materiais

Amostras representativas da MP utilizada na fabricação de telhas e de tijolos e do SIC foram coletadas, maceradas em almofariz, secas ao ar e passadas em peneira com abertura de 2 mm. Para comparação também foi coletada uma amostra na camada entre 0 a 0,20 m de profundidade de um Latossolo Vermelho (LV) muito argiloso e submetida ao mesmo processamento das amostras de MP e SIC. Essas amostras passadas em peneiras com abertura de 2 mm de diâmetro e secas ao ar e até sua umidade atingir o equilíbrio com a umidade relativa do ar representam a fração terra fina seca ao ar (TFSA). Após esse processamento para obtenção da TFSA, os materiais foram armazenados em recipientes fechados para posterior caracterização e avaliação.

2.2 Pré-tratamento térmico

As amostras da MP utilizada na fabricação de telhas e de tijolos foram pré-tratada termicamente a 300°C, 600°C e 900°C em forno mufla por um período de 30 minutos após estabilização da temperatura. Terminado o tempo de tratamento térmico, as amostras foram mantidas dentro do forno mufla até o resfriamento. O SIC representa uma mistura de MP tratada termicamente entre 600 até 1400°C, pois essa variação de temperatura ocorre em função do tipo de forno utilizado para queima e da posição das peças no próprio forno de queima. Na sequência, as amostras foram acondicionadas em recipientes fechados para caracterização e avaliação.

2.3 Caracterização

As amostras da MP sem pré-tratamento térmico (0°C) e pré-tratada termicamente a 300°C, 600°C e 900°C, do SIC (600 e 1400°C) e do LV foram avaliadas quanto à distribuição de partículas agrupadas nas seguintes frações com base no tamanho médio equivalente: areia (frações entre 2 a 0,053 mm), silte (frações entre 0,053 mm a 0,002 mm) e argila (frações menores de 0,002 mm). Essa análise foi realizada segundo a metodologia proposta por Day (1965) e Embrapa (2017) utilizando como dispersante químico 100 mL de NaOH a 0,1 mol L⁻¹ adicionados sobre 10 g de material na fração TFSA. A dispersão mecânica foi realizada com agitação lenta, movimento rotativo de 360 graus, durante 16 horas, em agitador do tipo Wagner.

2.4 Ajuste de pH

Amostra na fração TFSA da MP utilizada na fabricação de telhas e de tijolos tratadas termicamente a 0°C, 300°C, 600°C e 900°C do SIC tratadas termicamente entre 600°C a 1400°C e do LV (0,3 g) foram colocadas em suspensão com 20 mL de NaCl 30 mmol L⁻¹. Em

seguida, foi adicionado aos 20 mL da solução de fundo de NaCl 30 mmol L⁻¹, HCl ou NaOH a 0,01 mol L⁻¹ nas seguintes quantidades: 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 mL. Em seguida, as amostras permaneceram durante 72 horas, alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso, para ajuste e estabilização do pH.

Os valores de pH medidos após estabilização foram utilizados para determinação, por equações de regressão, das quantidades de ácido ou base necessárias para ajustar o pH da suspensão ao valor fixado no qual será realizada a adsorção do fosfato (H₂PO₄⁻). Para verificar o tempo de estabilização, o pH das amostras foi medido de 12 em 12 horas, sendo considerado estável quando as variações entre os valores obtidos em cada tempo de medição forem menores que 0,2 unidade.

Após a estabilização, foram determinadas equações de regressão para o cálculo das quantidades necessárias de ácido ou base a serem adicionadas para ajustar o pH para 5,5, valor desejado para realização do experimento de adsorção e dessorção. As equações de ajuste do pH da solução de equilíbrio da MP tratada termicamente a 0°C, 300°C, 600°C e 900°C e do SIC e do LV se encontram descritas, respectivamente, na figura 1 e na tabela 1.

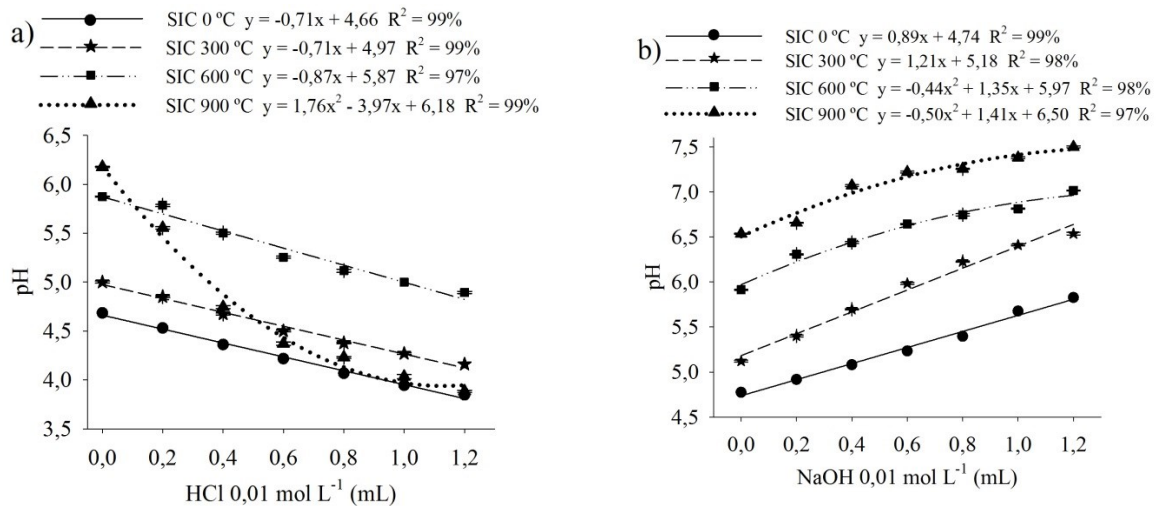


Figura 1 - Curvas de ajuste de pH da solução de equilíbrio contendo como eletrólito de fundo NaCl 0,03 mol L⁻¹ na matéria-prima (MP) utilizada na fabricação de telhas e tijolos tratada termicamente à 0°C, 300°C, 600°C e 900°C. Redução do pH em função da adição de doses crescentes de HCl 0,01 mol L⁻¹ (a) e aumento do pH em função da adição de doses crescentes de NaOH 0,01 mol L⁻¹ (b).

Tabela 1 - Equações de regressão para ajuste de pH da solução de equilíbrio no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e do Latossolo Vermelho (LV)

Adsorventes	Adição de HCl 0,01 mol L ⁻¹ *	Adição de NaOH 0,01 mol L ⁻¹ *
SIC	$y = 0,63x^2 - 2,67x + 6,91$ (R ² =99%)	$y = -0,69x^2 + 3,12x + 6,66$ (R ² =99%)
LV	$y = 0,37x^2 - 0,99x + 4,59$ (R ² =99%)	$y = -0,46x^2 + 1,89x + 4,58$ (R ² =99%)

* Ajuste do pH em função da adição de doses crescentes de ácido ou base: 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mL. Fonte: Silva (2014).

As quantidades de NaOH 0,01 mol L⁻¹ para elevar o pH para 5,5 na solução NaCl 0,03 mol L⁻¹ em equilíbrio com o adsorvente foram iguais a 0,84 mL; 0,27 mL e 0,58 mL, respectivamente, para MP 0°C, 300°C e LV. Já as quantidades de HCl 0,01 mol L⁻¹ foram iguais a 0,38 mL; 0,17 mL e 0,62 mL, respectivamente, para MP 600°C, 900°C e SIC.

Os experimentos de adsorção e dessorção foram conduzidos utilizando o NaCl 0,03 mol L⁻¹ como eletrólito de fundo da solução pelas seguintes questões: i) o sódio (Na⁺) foi escolhido por formar pares iônicos com o fosfato mais solúveis evitando a sua precipitação e ii) o cloreto (Cl⁻) por não se constituir um forte competidor pelos sítios de adsorção de fosfato. Geralmente se utiliza eletrólitos de fundo para uniformizar o efeito do aumento da força iônica sobre as cargas variáveis ou dependentes de pH mediante a adição de concentrações crescentes do adsorbato e do ácido ou da base necessária para ajuste do pH, além de simular a força iônica que naturalmente possui a solução do solo.

2.5 Adsorção

Amostras da MP tratada termicamente (0°C, 300°C, 600°C e 900°C), do SIC e do LV foram pesadas em triplicata (0,3 g), em recipientes com capacidade de 50 ml e colocadas em suspensão com 20 ml de NaCl 0,03 mol L⁻¹ (relação adsorvente : solução de 1:67). Em seguida, foram adicionadas as quantidades adequadas de ácido ou base, conforme determinado no ensaio anterior, para ajustar o pH ao valor fixado na adsorção (~5,5±0,2).

As soluções em contato com os adsorventes permaneceram por 72 horas para correção e estabilização do pH de equilíbrio, alternando-se um período de 12 horas sob agitação e 12 horas sob repouso. Após este período, foi medido o pH de equilíbrio das soluções e adicionadas, em cada amostra, 10 ml de solução de NaCl 0,030 mol L⁻¹ contendo o P (NaH₂PO₄) nas seguintes concentrações: 0; 0,15; 0,30; 0,60; 0,90 e 1,80 mmol_c L⁻¹. Após a

adição, a concentração inicial de P da solução no início da adsorção foram as seguintes: 0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30 e 0,60 mmol_c L⁻¹ (relação adsorvente : solução final 1:100). Essas concentrações correspondem as quantidades de fosfato adicionada em relação a quantidade de adsorvente iguais a: 0; 5; 10; 20; 30 e 60 mmol_c kg⁻¹.

Após a adição do adsorbato (P), as amostras ficaram por mais 72 horas, alternando-se 12 horas de repouso e 12 horas de agitação, para que se processe a reação de adsorção do ânion. Transcorrido este período, as amostras foram centrifugadas, o sobrenadante coletado para determinação da concentração de P por colorimetria e os resíduos remanescentes (adsorvente mais solução residual da adsorção) pesados para determinação da massa de solução de adsorção retida na massa do adsorvente.

Determinada a concentração de equilíbrio de P por colorimetria, foi calculada a quantidade adsorvida desse nutriente pela diferença entre a quantidade adicionada para adsorção e a quantidade que permaneceu em solução após o tempo de reação. Calculada a quantidade adsorvida, foi avaliado o comportamento do P nos diferentes adsorventes pelas equações de sorção de Langmuir (equação 1) e Freundlich (equação 2), descritas a seguir:

$$q = \frac{k_L C_e b_{(CMA)}}{1 + k_L C_e} \text{ (equação 1)}$$

$$q = k_f C_e^{1/n} \text{ (equação 2)}$$

Os componentes dessas equações são representados pelas seguintes letras seguidas da definição: q = concentração do adsorbato sorvido por unidade de massa do adsorvente (mmol kg⁻¹) e C_e = concentração de equilíbrio da adsorção (mmol L⁻¹). Os parâmetros $b_{(CMA)}$ e k_L são específicos da equação de Langmuir e correspondem, respectivamente, à capacidade máxima de adsorção (mmol kg⁻¹) e à força de ligação. Os parâmetros k_f e n são específicos da equação de Freundlich e correspondem, respectivamente, à capacidade de adsorção (mmol kg⁻¹) e uma constante (SPARKS, 1995).

A obtenção dos parâmetros da equação de Langmuir (equação 1) foram obtidos por meio da forma linearizada (equação 3) que equivale a equação $y = ax + b$, do gráfico de C_e/q

em função de C_e , descrita a seguir:

$$\frac{C_e}{q} = \left(\frac{1}{b_{(CMA)}} \right) C_e + \frac{1}{k_L b_{(CMA)}} \quad (\text{equação 3})$$

em que $1/b_{(CMA)}$ representa a inclinação da reta e $1/k_L b_{(CMA)}$ representa o intercepto com eixo y .

A obtenção dos parâmetros da equação de Freundlich (equação 2) foram obtidos por meio da forma linearizada (equação 4) que equivale a equação $y = ax + b$, do gráfico de $\log q$ em função de $\log C_e$, descrita a seguir:

$$\log q = \left(\frac{1}{n} \right) \log C_e + \log k_f \quad (\text{equação 4})$$

em que $1/n$ representa a inclinação da reta e $\log k_f$ representa o intercepto com eixo y .

2.6 Dessorção

Ao resíduo remanescente do experimento de adsorção (adsorvente mais solução residual da adsorção), foram adicionados 30 mL de solução de NaCl 30 mmol L⁻¹ para a avaliação da dessorção do P retido nos adsorventes, seguindo o mesmo procedimento com relação ao período de agitação e de repouso realizado durante a adsorção. Após 72 horas, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante coletado para quantificação de P. As quantidades dessorvidas de P foram calculadas descontando-se aquela retida na solução remanescente da adsorção. As quantificações do P na dessorção, assim como já descrito para adsorção, foram realizadas por colorimetria utilizando como meio reacional a solução sulfomolibídica com ácido ascórbico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização física

Os resultados de textura apresentados na tabela 2 comprovam que o LV apresenta textura muito argilosa (> 60 % de argila), a MP 0°C e MP 300°C apresentam textura argilosa (35 – 50 % de argila), MP 600°C apresentam textura média (15 – 35 % de argila) e a MP 900°C e SIC apresentam textura arenosa (< 15% de argila). Cabe ressaltar que a mudança textural da MP tratada termicamente deve ser avaliada com algumas ressalvas, pois o método padrão utilizado para quantificar a distribuição de partículas quanto ao diâmetro médio equivalente foi convencionalmente desenvolvido para solo. No entanto, a MP passou por um aquecimento que variou de 300°C a 900°C. Assim, também ocorreu com o SIC, o qual se constitui de MP tratada termicamente com temperatura variando entre 600 a 1400 °C.

Tabela 2. Análise granulométrica da matéria-prima da indústria cerâmica (MP) submetida à pré-tratamento térmico a 0°C, 300°C, 600°C e 900°C, do subproduto da indústria cerâmica (SIC) e do Latossolo Vermelho (LV)

Adsorventes*	----- Areia -----		----- Silte -----		----- Argila -----	
	----- g kg ⁻¹ -----					
MP 0°C	97,3	(±2,7)	390,6	(±9,5)	512,1	(±9,7)
MP 300°C	95,7	(±2,3)	395,3	(±9,2)	509,0	(±6,9)
MP 600°C	320,1	(±13,2)	426,1	(±9,6)	253,8	(±3,5)
MP 900°C	734,8	(±10,8)	202,3	(±0,0)	62,9	(±10,8)
SIC	673,4	(±10,8)	199,2	(±3,1)	127,4	(±7,7)
LV	267,5	(±6,0)	76,9	(±0,6)	655,6	(±6,6)

* Identificação das amostras: MP 0°C, 300°C, 600°C e 900°C – matéria-prima da indústria cerâmica para produção de telhas e tijolos sem tratamento térmico (0°C) e tratadas termicamente a 300°C, 600°C e 900°C, respectivamente; SIC – subproduto da indústria cerâmica (matéria-prima da indústria cerâmica para produção de telhas e tijolos tratadas termicamente entre 600-1400°C); Latossolo Vermelho – solo utilizado para comparação.

** Valor representa a média de duas repetições e o valor entre parênteses representa o desvio padrão da média. Metodologia: Day (1965) e Embrapa (2017).

Observa-se que as transformações sofridas por esses materiais decorrentes do aquecimento provocaram alterações na MP por meio de transformações mineralógicas e cimentação de partículas por meio de fusão. Essas transformações aumentaram a estabilidade

de partículas no tamanho areia e silte, mas possivelmente constituídas de argilas presente anteriormente na MP antes do tratamento, ficando os resultados um tanto quanto subjetivos. Esse aumento do tamanho provavelmente pode ter como consequência a redução da área superficial específica, conforme constatação realizada por Pinheiro e Holanda (2010). Esses autores constataram que a MP ao passar por um tratamento térmico tendeu a reduzir as quantidades de poros existentes. Vale ressaltar que as partículas no tamanho fração areia e silte foram mais elevadas somente nas temperaturas de 600°C e 900°C. Essas partículas se mantiveram resistentes a dispersão por NaOH 1 mol L⁻¹ e a agitação por 16 horas, o que pode ser interessante sob o ponto de vista de uso desse material como adsorvente, dada a maior resistência a dispersão garantindo maior estabilidade a essa fração.

3.2 Adsorção

3.2.1 Formas linearizadas de Langmuir e Freundlich

De forma geral, os dados referentes ao comportamento sortivo de P na MP tratada termicamente em diferentes temperaturas (0, 300, 600 e 900°C), no SIC e no LV se ajustaram aos modelos de Langmuir e Freundlich (Figuras 2 e 3). Suas formas linearizadas (Langmuir - Figura 2 e Freundlich - Figura 3) apresentaram coeficientes de determinação (R^2) superiores a 80%, indicando boa precisão das equações para descrição do comportamento dos dados de adsorção de P. Pelas equações linearizadas de Langmuir (Figura 2), pode-se observar no eixo y, representado pela variável C_e/q (relação entre a concentração de equilíbrio na solução e a quantidade adsorvida) que seu menor valor está condicionado a um maior valor de q, para um dado valor de C_e . Assim, quanto menor for o valor da relação C_e/q , maior a capacidade de adsorção de P pelos adsorventes. Já o eixo x, representado pelo C_e , está relacionado com a afinidade entre o P e os adsorventes. Quanto mais próximo de 0 se encontra o C_e para um determinado valor de q, maior a afinidade que o P apresenta pelo adsorvente e vice-versa.

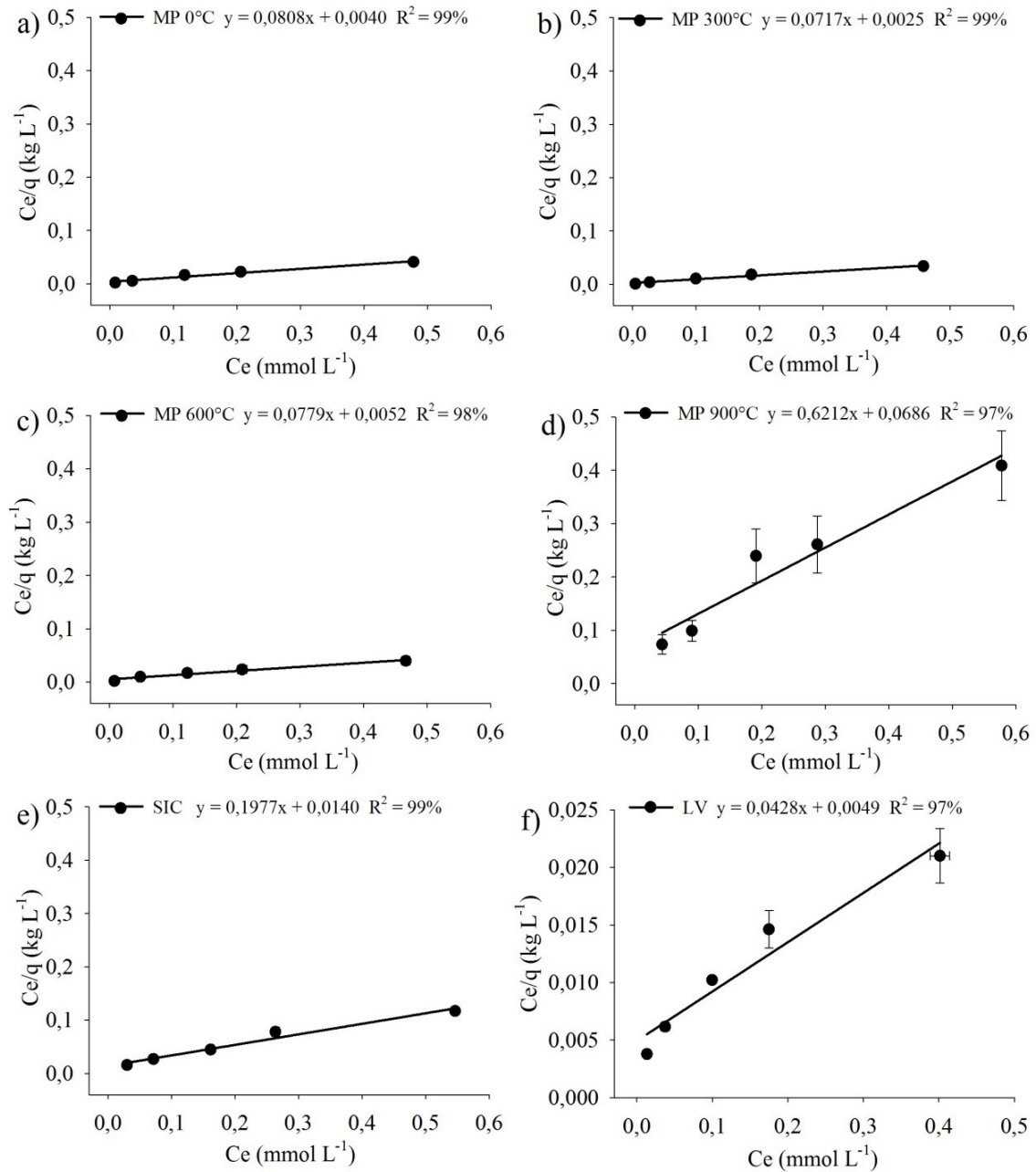


Figura 2. Equação linearizada do modelo de Langmuir para o fósforo (P) na matéria-prima (MP) utilizada na fabricação de telhas e tijolos tratada termicamente a 0°C (a - MP 0°C), 300°C (b - MP 300°C), 600°C (c - MP 600°C), 900°C (d - MP 900°C), no subproduto da indústria cerâmica (e - SIC) e no Latossolo Vermelho (f - LV). Relação adsorvente: solução de 1:100, força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mol L⁻¹ – NaCl 0,03 mol L⁻¹ e pH 5,5±0,2.

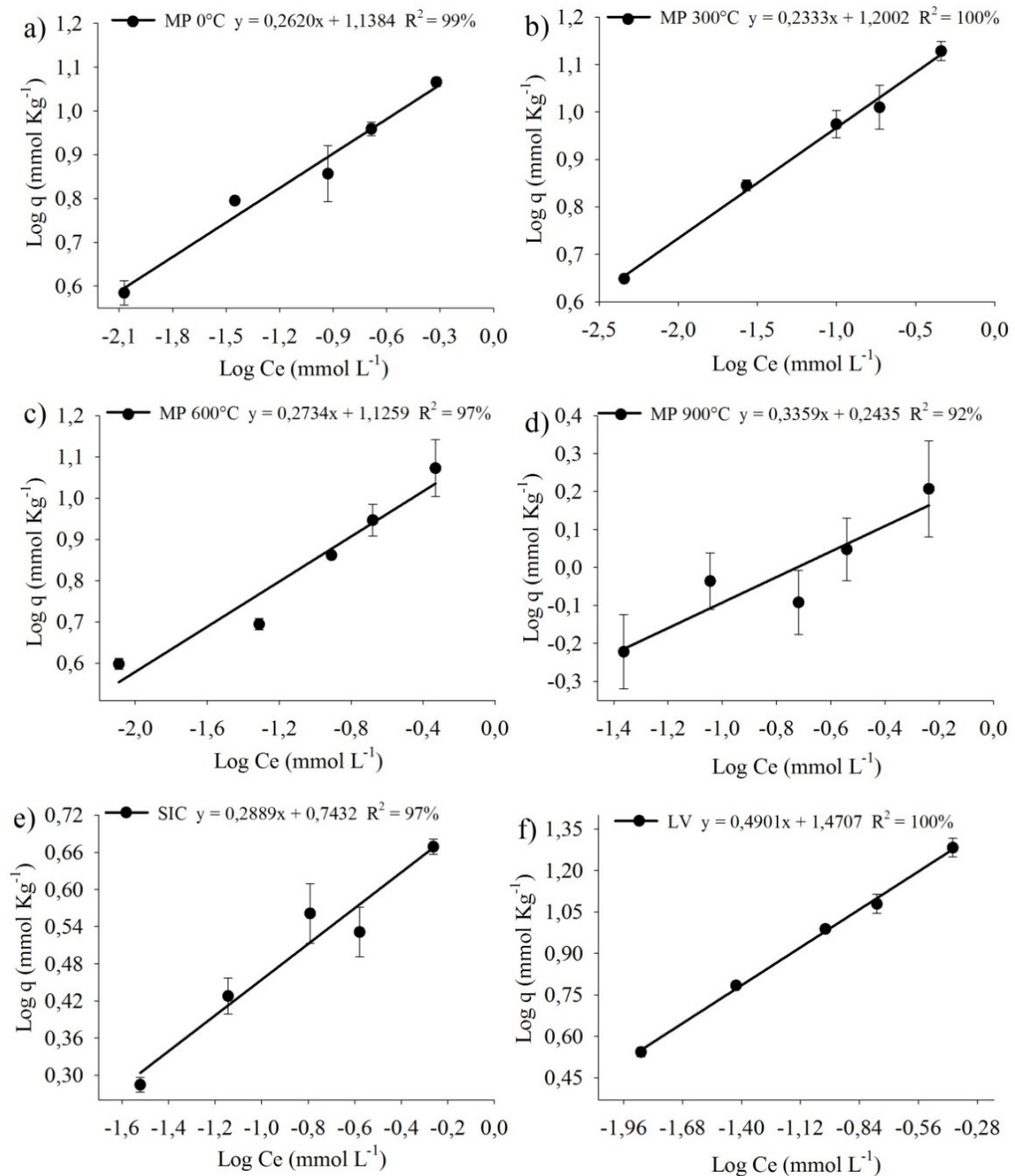


Figura 3. Equação linearizada do modelo de Freundlich para o fósforo (P) na matéria-prima (MP) utilizada na fabricação de telhas e tijolos tratada termicamente a 0 °C (a - MP 0°C), 300°C (b - MP 300°C), 600°C (c - MP 600°C), 900°C (d - MP 900°C), no subproduto da indústria cerâmica (e - SIC) e no Latossolo Vermelho (f - LV). Relação adsorvente: solução de 1:100, força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mol L^{-1} – NaCl 0,03 mol L^{-1} e pH $5,5 \pm 0,2$.

Quando se considera um determinado intervalo entre a variável C_e/q pelo respectivo intervalo entre o C_e , tem-se a inclinação da reta. Uma menor inclinação é interpretada como uma maior afinidade entre o P e o adsorvente. Essa afinidade também pode ser confirmada

pelos valores de capacidade máxima de adsorção - $b_{(CMA)}$ (Tabela 3). Esse parâmetro representa a quantidade máxima adsorvida de P por cada adsorvente cujos valores para a MP 0°C, 300°C, 600°C, 900°C, SIC e LV foram iguais a 12,38 mmol kg⁻¹; 13,95 mmol Kg⁻¹; 12,84 mmol Kg⁻¹; 1,61 mmol Kg⁻¹; 5,06 mmol Kg⁻¹ e 23,36 mmol Kg⁻¹, respectivamente. Outro parâmetro de Langmuir, relacionado a força ou energia de ligação do P com o adsorvente, é representado pelo K_L , cujos valores para MP 0°C, 300°C, 600°C, 900°C, SIC e LV foram iguais a 20,20 L mmol⁻¹; 28,68 L mmol⁻¹; 14,98 L mmol⁻¹; 9,06 L mmol⁻¹; 14,12 L mmol⁻¹ e 8,73 L mmol⁻¹, respectivamente.

Tabela 3. Parâmetros da equação de sorção de Langmuir obtidos por meio de sua forma linearizada referentes a adsorção de fósforo (P) na matéria-prima da indústria cerâmica (MP) submetida à 0°C, 300°C, 600°C e 900°C, no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV)

Adsorvente	Equações linearizadas de Langmuir ⁽¹⁾	
	$b_{(CMA)}$ ⁽²⁾	k_L ⁽³⁾
	mmol kg ⁻¹	L mmol ⁻¹
MP 0°C	12,38	20,20
MP 300°C	13,95	28,68
MP 600°C	12,84	14,98
MP 900°C	1,61	9,06
SIC	5,06	14,12
LV	23,36	8,73

⁽¹⁾ $b_{(CMA)}$ – capacidade máxima de adsorção; ⁽²⁾ k_L – constante relacionada a força de ligação ou energia de adsorção. Relação adsorvente:solução de 1:100, força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mol L⁻¹ – NaCl 0,03 mol L⁻¹ e pH 5,5±0,2.

Quanto as equações linearizadas de Freundlich (Figura 3), pode-se observar no eixo y e x, representados, respectivamente, pelas funções logarítmicas da quantidade adsorvida (log q) e pela concentração de equilíbrio (log Ce), que uma maior afinidade se relaciona com maiores valores de q associados a menores valores de Ce. Ao contrário das equações linearizadas de Langmuir, quanto maior a inclinação das equações linearizadas de Freundlich, maior a afinidade entre o P e o adsorvente. Essa afinidade também pode ser confirmada pela capacidade sortiva (K_F), cujos valores para a MP 0°C, MP 300°C, MP 600°C, MP 900°C, SIC e LV foram iguais a 13,75 mmol kg⁻¹; 15,86 mmol Kg⁻¹; 13,36 mmol Kg⁻¹; 1,75 mmol Kg⁻¹; 5,54 mmol Kg⁻¹ e 29,56 mmol Kg⁻¹, respectivamente (Tabela 4). Outro parâmetro de Freundlich corresponde a constante adimensional representada pela letra n, cujos valores para MP 0°C, MP 300°C, MP 600°C, MP 900°C, SIC e LV foram iguais a 3,82; 4,29; 3,66; 2,98;

3,46 e 2,04, respectivamente. Essa constante pode ser interpretada como a intensidade de adsorção e quanto maior o seu valor maior a afinidade entre P e adsorvente. Constatou-se que os valores de n apresentados foram todos maiores que um (1) e portanto o expoente, ou seja, o recíproco de n ($1/n$) apresentaram valores menores que um (1) indicando que a adsorção do ânion foi favorável para todos os adsorventes: MP 0°C, MP 300°C, MP 600°C, MP 900°C, SIC e LV.

Tabela 4. Parâmetros da equação de sorção de Freundlich obtidos por meio de sua forma linearizada referentes a adsorção de fósforo (P) na matéria-prima da indústria cerâmica (MP) submetida à 0°C, 300°C, 600°C e 900°C, no subproduto da indústria cerâmica (SIC) e no Latossolo Vermelho (LV)

Adsorvente	Equações linearizadas de Freundlich ⁽¹⁾	
	K_F mmol kg ⁻¹	n
MP 0°C	13,75	3,82
MP 300°C	15,86	4,29
MP 600°C	13,36	3,66
MP 900°C	1,75	2,98
SIC	5,54	3,46
LV	29,56	2,04

⁽¹⁾ K_F – capacidade de adsorção (mmol kg⁻¹), (2) n – constante adimensional. Relação adsorvente: solução de 1:100 e força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mol L⁻¹ – NaCl 0,03 mol L⁻¹ e pH 5,5±0,2.

Entre todos os adsorventes, o LV apresentou os maiores valores de $b_{(CMA)}$ (23,36 mmol Kg⁻¹) e K_F (29,56 mmol Kg⁻¹) para o P. Observa-se que esse adsorvente possui o maior valor de argila, fração que apresenta maior área superficial específica. Além disso, os Latossolos apresentam predominantemente em sua composição, minerais muito intemperizados, os quais geralmente possuem elevada afinidade para reter o P. Valladares, Pereira e Cunha dos Anjos (2003) avaliaram a retenção de P em solos contendo argila de atividade baixa, composta por minerais muito intemperizados, e encontraram correlação positiva entre o P adsorvido e o teor de argila.

Com relação à MP sem tratamento, os valores de $b_{(CMA)}$ (12,38 mmol Kg⁻¹) e K_F (13,75 mmol Kg⁻¹) se elevaram, respectivamente, para 13,95 mmol Kg⁻¹ e 15,86 mmol Kg⁻¹ com o tratamento térmico a 300°C (MP 300 °C). Essa elevação se deve provavelmente a alterações na fase sólida do adsorvente decorrentes da elevação da temperatura, como transformações mineralógicas e queima da matéria orgânica, uma vez que os teores de argila permaneceram semelhantes (MP 0°C = 512,1 g kg⁻¹ e MP 300°C = 509,0 g kg⁻¹ de argila –

Tabela 2). Quando um material rico em ferro reduzido sofre um tratamento térmico ocorre a oxidação do ferro, além da desidroxilação da goethita e sua transformação em hematita (KÄMPF; CURI, 2000). Segundo esses autores, a hematita pode ser derivada da desidroxilação da goethita a temperaturas menores que 600°C. Conforme descrito, essas e outras transformações mineralógicas podem contribuir em parte para justificar o aumento da retenção de P na MP 300°C juntamente com a redução no teor de matéria orgânica, conforme também comprovado por Casagrande et al. (2003). Esses autores comprovaram que a adsorção de P foi superior nas amostras de solo coletadas na subsuperfície, cujos teores de matéria orgânica eram menores.

Quando se elevou a temperatura de 300°C (MP 300°C) para 600°C (MP 600°C), os valores de $b_{(CMA)}$ (13,95 mmol Kg⁻¹) e K_F (15,86 mmol Kg⁻¹) referentes a MP 300°C reduziram para 12,84 mmol Kg⁻¹ e 13,36 mmol Kg⁻¹, respectivamente. Mesmo tendo reduzido a adsorção de P quando a temperatura se elevou de 300°C para 600°C, o valor de $b_{(CMA)}$ se manteve superior e o valor de K_F foi inferior aos valores dos respectivos parâmetros da MP sem tratamento térmico (MP 0°C: $b_{(CMA)} = 12,38$ mmol Kg⁻¹ e $K_F = 13,75$ mmol Kg⁻¹).

No tratamento a 900°C (MP 900°C) houve uma redução acentuada nos valores de $b_{(CMA)}$ e K_F . O aumento da temperatura de 300°C para 600°C provocou uma redução do $b_{(CMA)}$ de 12,84 mmol Kg⁻¹ para 1,61 mmol Kg⁻¹ e do K_F de 13,36 mmol Kg⁻¹ para 1,75 mmol Kg⁻¹. Essa redução provavelmente está relacionada a redução da área superficial específica em função do aumento de partículas no tamanho areia e silte e redução de partículas no tamanho argila decorrente do tratamento térmico (MP 900°C = 62,9 g kg⁻¹ de argila – Tabela 2). Quanto ao SIC, por se constituir de uma mistura de MP tratada termicamente em temperaturas que podem variar de 600 a 1400°C, os valores $b_{(CMA)}$ (5,06 mmol Kg⁻¹) e K_F (5,54 mmol Kg⁻¹) foram intermediários aos respectivos valores da MP tratada termicamente a 600°C e 900°C.

3.2.2 Modelos de Langmuir e Freundlich

Observa-se pelos modelos de Langmuir (Figura 4) e de Freundlich (Figura 5), que os pontos, os quais representam as médias de valores quantificados no laboratório, se encontram próximos à linha, representada pelos valores gerados pelo modelo. Essa relação nos indica

que os modelos foram adequados para descrever o comportamento sortivo dos adsorventes para o P.

Quando se compara as curvas referentes ao modelo de Langmuir com as curvas referentes ao modelo de Freundlich, constata-se que as primeiras (Langmuir) tendem a atingir um platô, que representa a capacidade máxima que o adsorvente consegue reter o P. Além disto, pode se observar que após atingir o platô, o comportamento da linha tende a linearidade ficando quase paralela ao eixo x. Já no modelo de Freundlich não se constata essa tendência, pois a quantidade sortiva tende a aumentar sem atingir o platô.

Nos modelos, observa-se também que há uma relação entre a concentração de equilíbrio e a adsorção. Quanto maior o valor do C_e maior tende a ser a adsorção de P. Essa tendência também foi observada por Casagrande e Camargo (1997). Esses autores avaliaram a adsorção de P em função da concentração do elemento adicionado e constataram que a maior concentração de P em equilíbrio na solução influenciou marcadamente na quantidade do elemento retido na fase sólida.

Com base nas informações apresentadas, observa-se que os modelos de Langmuir e de Freundlich foram eficientes para descrever o comportamento dos dados de adsorção de P para cada adsorvente. Os parâmetros obtidos fornecem informações que contribuem avaliação dos adsorventes e na compressão da sua afinidade de retenção de P, bem como a influência do tratamento térmico na capacidade sortiva.

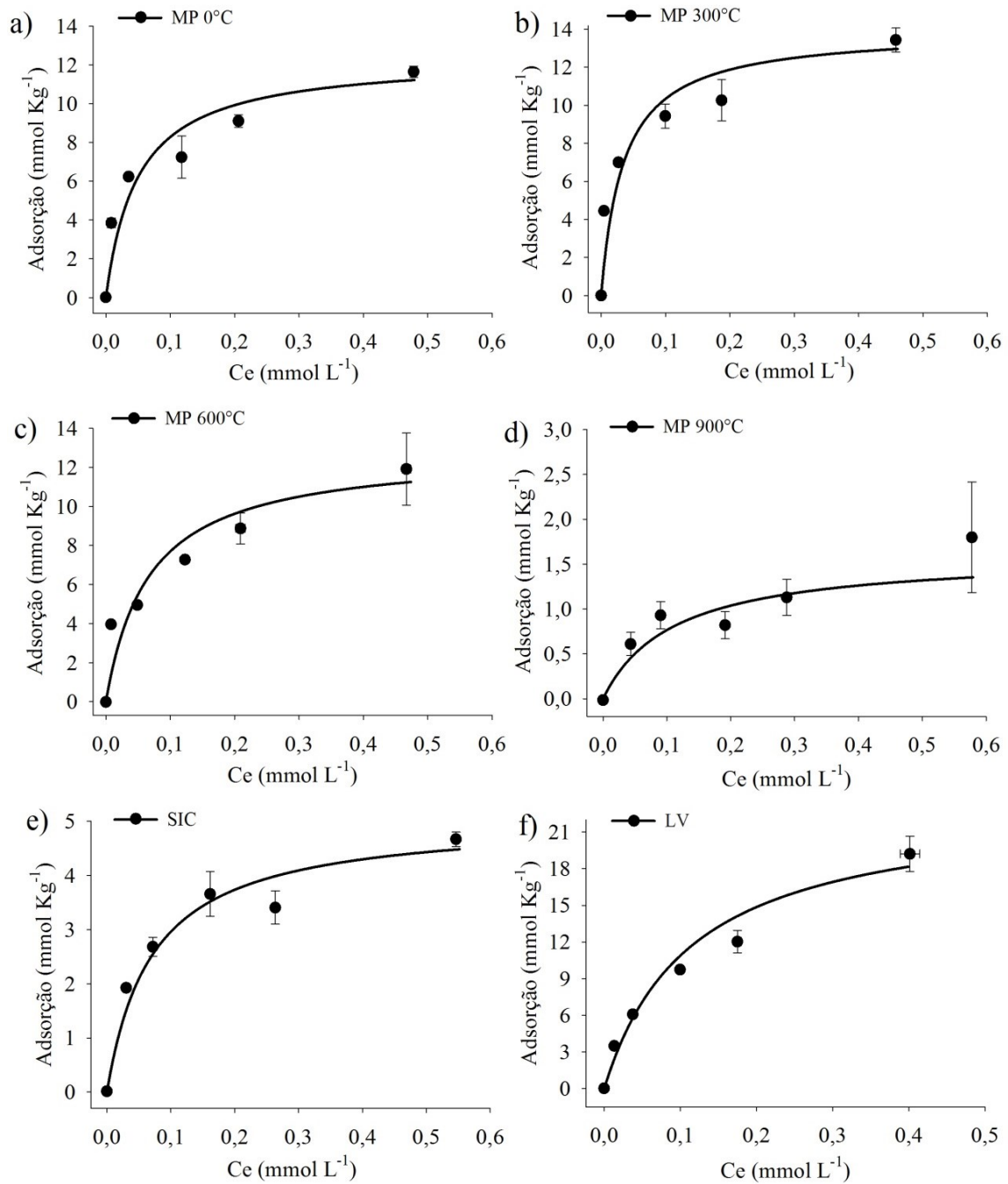


Figura 4. Equação do modelo de Langmuir para o fósforo (P) na matéria-prima da indústria cerâmica (MP) submetida à 0°C (a – MP 0°C), 300°C (b – MP 300°C), 600°C (c – MP 600°C) e 900°C (d – MP 900°C), no subproduto da indústria cerâmica (e - SIC) e no Latossolo Vermelho (f - LV). Os pontos correspondem às médias calculadas de P a partir de três repetições e a linha corresponde aos valores de P estimados a partir do modelo. Relação adsorvente: solução de 1:100, força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mol L⁻¹ – NaCl 0,03 mol L⁻¹ e pH 5,5±0,2.

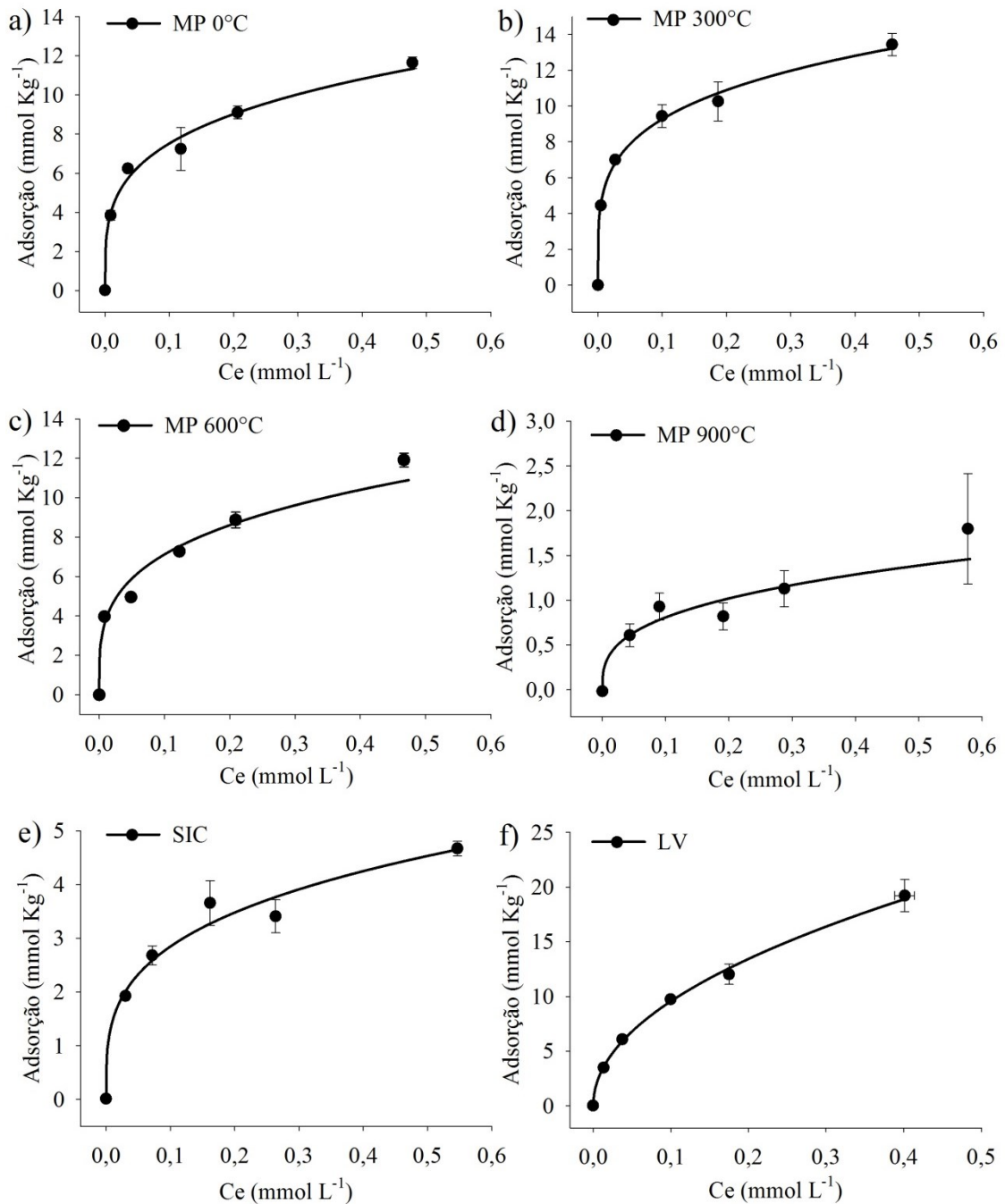


Figura 5. Equação do modelo de Freundlich para o fósforo (P) na matéria-prima da indústria cerâmica (MP) submetida à 0°C (a – MP 0 °C), 300°C (b – MP 300 °C), 600°C (c – MP 600 °C) e 900°C (d – MP 900 °C), no subproduto da indústria cerâmica (e - SIC) e no Latossolo Vermelho (f - LV). Os pontos correspondem às médias calculadas de P a partir de três repetições e a linha corresponde aos valores de P estimados a partir do modelo. Relação adsorvente: solução de 1:100, força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mol L⁻¹ – NaCl 0,03 mol L⁻¹ e pH 5,5±0,2.

3.3 Dessorção

3.3.1 Quantidade e porcentagem dessorvidas

Observa-se que a quantidade dessorvida de P aumentou com a quantidade adsorvida seguindo um modelo linear (Figura 6). Todos os modelos lineares apresentaram bom ajuste ao comportamento dessorutivo de P em todos os adsorventes com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 96%. Com exceção da MP 900°C e o SIC, o modelo linear também se ajustou para a porcentagem dessorvida em relação a quantidade adsorvida com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 85% (Figura 7). As porcentagens dessorvidas de P para a MP 900°C e para o SIC tenderam a aumentar com a elevação das quantidades adsorvidas, mas os modelos testados não descreveram o comportamento dos dados com precisão e, por isso, não foram considerados.

Com uma capacidade de adsorção elevada e baixa liberação do adsorbato para a solução do solo, o LV comprovou ser o adsorvente que possui a maior afinidade em adsorver e manter o P retido, característica relacionada com o elevado teor de argila e com sua mineralogia. Na maior quantidade adicionada, 60 mmol kg⁻¹, observa-se que o LV reteve 19,2±1,5 mmol kg⁻¹ e desse total retido houve uma dessorção de 3,7±0,5 mmol kg⁻¹. Essa quantidade dessorvida representa 19,4±1,2 % do total retido. Elevada retenção e baixa capacidade de dessorção de P em gibbsita pedogenética foi comprovada por Pozza et al. (2009). Esses autores comprovaram que aproximadamente 50% do P adicionado se manter retido após a dessorção demonstrando a forte afinidade desse elemento pela gibbsita, um hidróxido de Al que compõe parte da mineralogia dos Latossolos.

Com relação a MP tratada termicamente a 0°C (MP 0°C), 300°C (MP 300°C), 600°C (MP 600°C) e 900°C (MP 900°C), as quantidades adsorvidas foram, respectivamente, iguais a: 11,6±0,3 mmol kg⁻¹; 13,4±0,6 mmol kg⁻¹; 11,9±1,8 mmol kg⁻¹ e 1,8±0,9 mmol kg⁻¹. Desse total retido, esses adsorventes dessorveram as seguintes quantidades de P: 3,5±0,1 mmol kg⁻¹ para MP 0°C; 3,6±0,0 mmol kg⁻¹ para MP 300°C; 2,1±0,1 mmol kg⁻¹ para MP 600°C e 0,7±0,6 mmol kg⁻¹ para MP 900°C. Essas quantidades dessorvidas representam em relação ao total adsorvido de P, as seguintes porcentagens: 30,1±1,6 % para MP 0°C; 26,8±1,4 % para MP 300°C; 18,0±3,0 % para MP 600°C e 52,9±34,4 % para MP 900°C.

Trabalhando com solos de várzea, Guilherme et al. (2000) constataram que os solos que apresentaram os maiores valores de capacidade máxima de adsorção e índice tampão de P apresentaram menor dessorção percentual desse nutriente para a solução do solo devido a sua maior afinidade em manter esse elemento fortemente retido na fase sólida. Embora os solos avaliados por Guilherme et al. (2000) (solos de áreas mal drenadas) se diferem do solo utilizado para comparação neste estudo (solo de área bem drenada), observa-se a elevada afinidade do P pelos minerais do solo fazendo que esse elemento permaneça fortemente retido pela matriz sólida sendo pouco dessorvido para a solução, conforme comprovado também neste estudo para o Latossolo e para a MP composta por uma mistura de argilas sendo a maioria delas oriundas também das áreas mal drenadas de várzeas.

Constata-se que o tratamento térmico a 300°C (MP 300°C) realizado na MP, embora tenha proporcionado maior quantidade retida, o tratamento térmico a 600 °C (MP 600°C), proporcionou menor quantidade e porcentagem dessorvida. Isso pode estar relacionada às transformações mineralógicas associadas ao aumento da sua estabilidade. Resultados semelhantes foram obtido por Costa et al. (2012). Esses autores realizaram o tratamento térmico em um subproduto da indústria de alumínio e verificaram que o aquecimento a 300°C e 600°C provocou alterações mineralógicas no adsorvente (transformação de goethita em hematita) com conseqüente aumento da quantidade adsorvida e redução da quantidade dessorvida de P.

Quanto ao SIC, observa-se que a retenção de P foi igual a $6,7 \pm 0,1$ mmol kg⁻¹ e desse total retido houve uma dessorção de $1,9 \pm 0,0$ mmol kg⁻¹. Esse valor de quantidade dessorvida representa $41,2 \pm 1,7$ % da quantidade adsorvida. Em comparação aos outros adsorventes o SIC, respectivamente, adsorve e dessorve quantidades de P inferior a MP tratada termicamente a 600°C e superior a MP tratada termicamente a 900°C. Esse comportamento se justifica, uma vez que o SIC é constituído de um mistura de MPs tratadas termicamente entre 600°C a 1400°C. O aumento da temperatura de tratamento acima de 600°C contribuiu para reduzir substancialmente a capacidade adsortiva e aumentar a capacidade dessorvida. Pensando no SIC para o tratamento de ARC, mesmo tendo apresentado baixa capacidade de retenção de P e baixa capacidade de manter o P retido (elevada dessorção), isso não compromete sua utilização para essa finalidade. Deve-se avaliar que o P constitui um nutriente muito limitante no solo para o desenvolvimento de plantas e a aplicação de ARC após tratamento poderá ter a funcionalidade de aporte desse elemento.

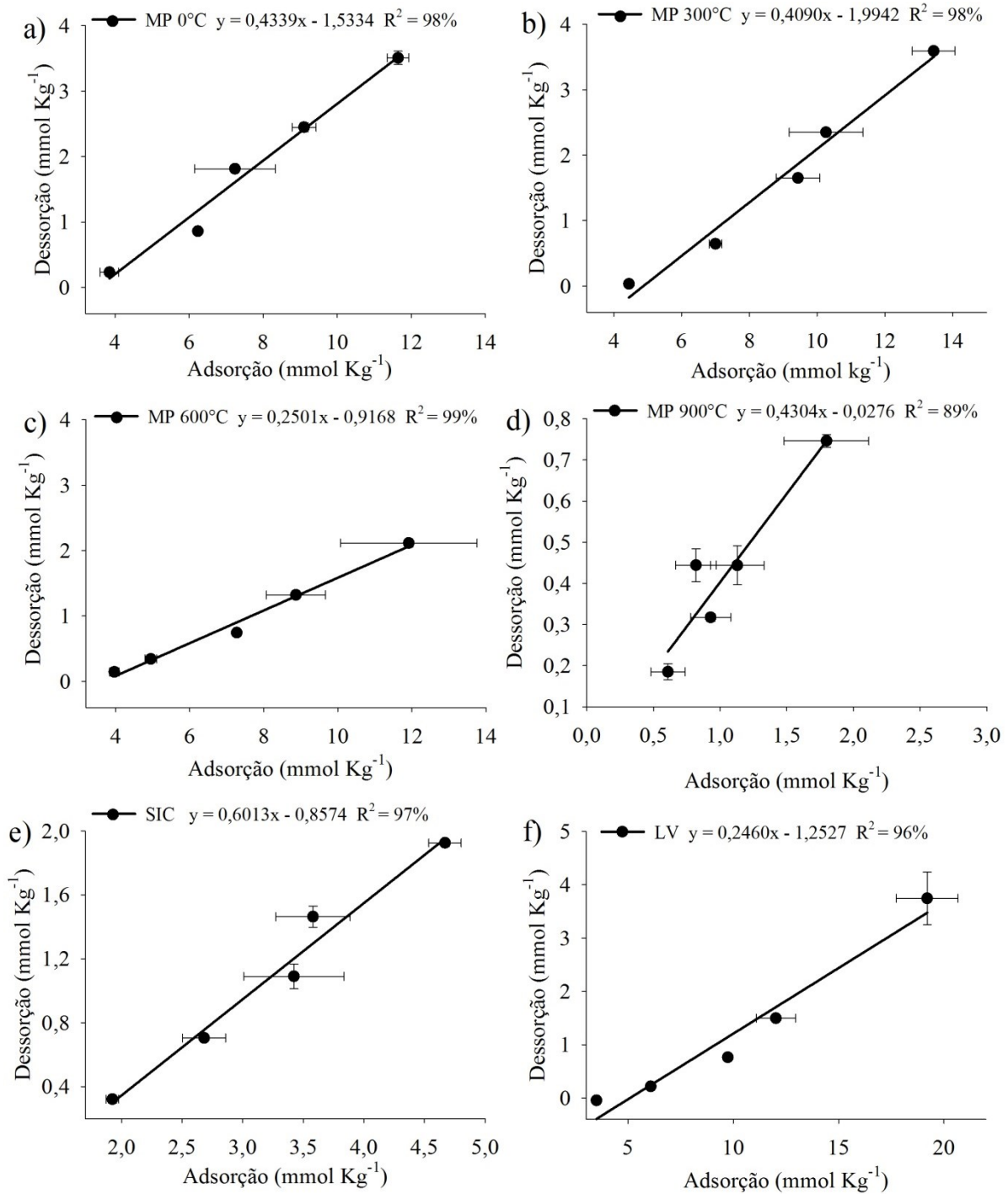


Figura 6. Quantidade dessorvida de fósforo (P) na matéria-prima da indústria cerâmica (MP) submetida à 0°C (a – MP 0°C), 300°C (b – MP 300°C), 600°C (c – MP 600°C) e 900°C (d – MP 900°C), no subproduto da indústria cerâmica (e - SIC) e no Latossolo Vermelho (f - LV). Relação adsorvente: solução de 1:100, força iônica dos eletrólitos de fundo igual 0,03 mol L⁻¹ – NaCl 0,03 mol L⁻¹ e pH 5,5±0,2.

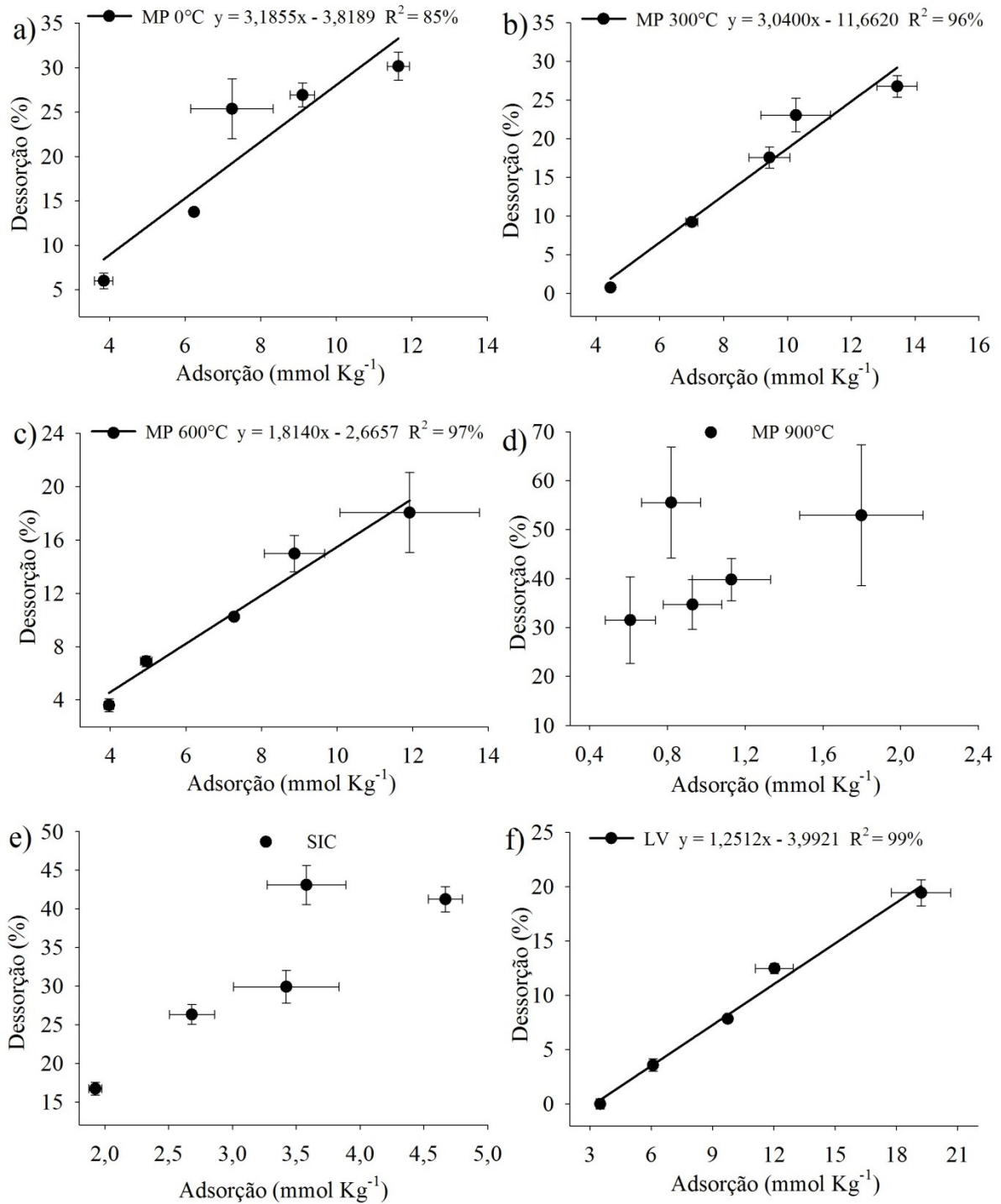


Figura 7. Porcentagem dessorvida de fósforo (P) na matéria-prima (MP) utilizada na fabricação de telhas e tijolos tratada termicamente a 0°C (a - SIC 0°C), 300°C (b - SIC 300°C), 600°C (c - SIC 600°C), 900°C (d - SIC 900°C) e SIC (e - SIC) e no Latossolo Vermelho (f - LV).

4. CONCLUSÕES

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram adequados para descrever o comportamento sortivo de P na MP, no SIC e no LV.

O tratamento térmico na MP a 300°C proporcionou aumento na retenção de P e a 600°C redução na dessorção desse elemento.

O tratamento térmico na MP acima de 600°C contribuiu para reduzir a sua capacidade adsorviva e aumentar a sua capacidade dessorviva de P.

A quantidade adsorvida de P no SIC foi inferior a MP tratada termicamente a 600°C e superior a MP tratada termicamente a 900°C, mas todas inferiores ao LV.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROW, N.J. **The description of sorption curves.** European Journal of Soil Science, v. 59, p. 900-910, 2008.

BATISTA R. O. et al. Obstrução de gotejadores utilizados para aplicação de água residuárias da despulpa de frutos do cafeeiro. **Revista Irriga**, São Paulo, v. 10; n. 3; p. 299 – 305, 2005.

BATISTA R. O. et al. Formação de biofilme em gotejadores aplicando água residuária da despulpa dos frutos do cafeeiro. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v. 29, n. 3, p. 367-371, 2007.

BORÉM, F. M. A. Processamento do café. In: BORÉM, F. M. (Ed.) **Pós-colheita do café.** Lavras. Editora UFLA, 2008. p. 129 – 158.

BRASIL, M. S.; MATOS, A. T.; FIA, R. Eficiência e impactos ambientais do tratamento de águas residuárias da lavagem e despulpa de frutos do cafeeiro em áreas alagadas naturais. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 11, n. 1-4, 2003.

CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Adsorção de fosfato em solos com caráter ácrico avaliada por um modelo de complexação de superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 353-360, 1997.

CASAGRANDE J. C. et al. Adsorção de fosfato e sulfato em solos com cargas elétricas variáveis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 51-59, 2003.

CASTOLDI, GUSTAVO; CASTOLDI GABRIEL. Pré-processamento e secagem do café. **Revista Varia Scientia Agrárias**, Paraná, v. 3, n. 2, p. 175-193, jul./dez. 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011.** “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA. Publicação no Diário Oficial da União – DOU no 92 de 16 de maio de 2011, Brasília, DF, 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=17214>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

COSTA, E. T. S. et al. Competitive sorption of arsenate and phosphate on aluminum mining by-product. **Water, Air, and Soil Pollution** v. 223, p. 5433-5444, 2012.

DAY, P. R. Particle Fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A. (Ed). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. Part I, p. 545-567.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. **Manual de métodos de análise de solo**. 3ª edição revisada e ampliada. Editores TEIXEIRA et al. Brasília, Distrito Federal: Embrapa Informação Tecnológica, 2017. 573p.

GUILHERME, L. R. G. et al. Adsorção de fósforo em solos de várzea do estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 27-34, 2000.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogenéticos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F. de. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 107-138.

KÄMPF, N.; CURI, N. **Argilominerais em solos brasileiros**. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V. (Eds.) **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003, v. 3, p. 1-43.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G.; RAMOS, S. J. The saga of agricultural development of the Brazilian Cerrado. **International Potash Institute**, Latin America, v. s/n, n. 32, p. 29-56, nov. 2012.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MATOS, A. T. et al. Tratamento de água para reuso no descascamento/despolpa dos frutos do cafeeiro. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 15, n. 2, p. 173-178, 2007.

MOTTA, J. F. M.; ZANARDO, A.; CABRAL JUNIOR, M. As matérias-primas cerâmicas. Parte I: o perfil das principais indústrias cerâmicas e seus produtos. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 6, n. 2, p. 28-39, 2001.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. In: NOVAIS, R. F. et al. (Eds). **Fertilidade do Solo**, 1. ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007, cap. 8, p. 471-550.

PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F.; **Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha**. *Cerâmica*, v. 56, p. 237 - 243, 2010.

POZZA, A. A. A. et al. Adsorção e dessorção aniônica individuais por gibbsita pedogenética. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 99-105, dez. 2009.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C.; Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, Campinas, v.62, n.1, p.111-118, 2003.

VAN RAIJ, B. **Fertilidade do Solo e Manejo de Nutrientes**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2011. 420 p.

VIEIRA, C. M. F.; SOUZA, E. T. A.; MONTEIRO, S. N. Efeito da incorporação de chamote no processamento e microestrutura de cerâmica vermelha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 50, n. 315, p. 254-260, jul./set. 2004.