



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JULIANA MONTEIRO DA SILVA

**RESÍDUO DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA: REMOÇÃO EFICAZ DE FOSFATO DE
ÁGUAS E EVIDÊNCIAS DE UM POTENCIAL FERTILIZANTE**

FORTALEZA

2022

JULIANA MONTEIRO DA SILVA

RESÍDUO DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA: REMOÇÃO EFICAZ DE FOSFATO DE
ÁGUAS E EVIDÊNCIAS DE UM POTENCIAL FERTILIZANTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.
Coorientador: Profa. Dra. Helena Becker.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S58r Silva, Juliana Monteiro da.
Resíduo da indústria siderúrgica : remoção eficaz de fosfato de águas e evidências de um potencial fertilizante / Juliana Monteiro da Silva. – 2022.
113 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. Elisane Longhinotti.
Coorientação: Prof. Dr. Helena Becker.
1. Pó do reator de Kanbara. 2. Lama de alto-forno. 3. Reutilização de resíduos. 4. Recuperação de fosfato.
I. Título.

CDD 540

JULIANA MONTEIRO DA SILVA

RESÍDUO DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA: REMOÇÃO EFICAZ DE FOSFATO DE
ÁGUAS E EVIDÊNCIAS DE UM POTENCIAL FERTILIZANTE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Elisane Longhinotti (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Helena Becker (Co-orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Helon Hébano de Freitas Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha vizinha, Terezinha Gomes da Costa,
que tanto fez por mim e toda nossa família.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e minha avó, Sulamita Monteiro e Terezinha Gomes (*in memoriam*), que estiveram presente em todos os momentos, que se dedicaram a toda família, se esforçando mais do podiam para que não eu passasse nenhuma necessidade e não parasse de estudar, principalmente por agradeço por acreditarem em mim. À toda a minha família: Elthon, Josué, Giovanna, Nívia, Ana, Gilvan e Nilson, que sempre me apoiarem e confiarem em mim, cada um de sua forma. Ao meu namorado Cristiano, que sempre me levantou quando eu queria desistir e apoiou minhas loucuras no momento de escrita e teve muita paciência em lidar comigo nesses momentos. Aos meus eternos amigos, que estão comigo desde criança, Renato, Fernanda e Karine, e acompanharam com toda alegria os meus momentos. À Conceição, professora, amiga e mãe adotiva, que me apresentou o maravilhoso mundo da Química e que me incentivou a começar esta caminhada e esteve sempre presente nela. Aos meus mais recentes amigos que que também foram apoio Yuri, Jorge, Nicolau, Ramon e Bianca. Aos companheiros do Prefeitura Especial de Gestão Ambiental da Universidade Federal do Ceará: Geovany, Lucas, Marcílio e Sulayne que estiveram comigo nessa caminhada de trabalho estudo. Aos meus colegas do Laboratório de Métodos Análise e Materiais, que tornaram meu trabalho mais fácil e prazeroso, especialmente à Adila, Eduardo, Pedro Martins, Pedro Gonçalves e Jéssica, por todo auxílio que me deram no decorrer do trabalho. À Profa. Dra. Elisane Longhinotti, pela maravilhosa orientação, tanto profissional quanto pessoal, e por sempre estar por perto quando nós precisamos até nos finais de semana. À Profa. Dra. Helena Becker, por mais uma vez estar presente nessa minha caminhada com toda sua sabedoria. Ao Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola, Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho e Prof. Dr. Helon Hébano de Freitas Sousa pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões. Aos laboratórios da Universidade Federal, onde foram realizados ensaios e análises essenciais para o desenvolvimento desta Tese. À Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA-CE), em nome do Dr. Carlos Tanaguchi pela valorosa contribuição neste trabalho. A todos os outros professores que fizeram parte da minha caminhada acadêmica, em especial à Prof. Simone da Silva e Prof. Ruth Bonfim. Agradeço a todos técnicos e terceirizados que fazem parte da Universidade Federal do Ceará por tornar possível a realização do meu sonho.

“A influência da humanidade no Planeta Terra nos últimos séculos tornou-se tão significativa a ponto de constituir-se uma nova época geológica.” (CRUTZEN, 2002, p. 23)

RESUMO

Este trabalho oferece uma alternativa para mitigar o problema da eutrofização de corpos d'água, que pode resultar em uma séria ameaça ao meio ambiente e à vida aquática, e da possível escassez da produção de alimentos ao utilizar resíduos siderúrgicos em sistemas de adsorção/dessorção de fosfato. Produzidos na escala de milhares de toneladas por ano, esses resíduos podem contribuir para a poluição do ar, do solo e da água quando descartados sem um manejo adequado. Neste contexto, foi avaliado o potencial de remediação de fosfato por adsorção, empregando resíduos da indústria siderúrgica com posterior liberação do nutriente para fins de fertilização, abordando, dessa forma, três importantes problemas ambientais. O pó do reator Kanbara (RK) e a lama de alto forno (LAF), foram aplicados para a elucidação do mecanismo de remoção de fosfato, empregando o método de extrações sequenciais, estudos cinéticos e termodinâmicos. As caracterizações morfológica e química realizadas demonstram que os resíduos apresentam morfologia irregular sendo a maioria dos poros na faixa dos mesoporos e constituído principalmente por metais alcalinos e óxidos metálicos. Eficiente remoção de fosfato de 99% foi observada para ambos os resíduos em 24 h, e estudos de especiação apontaram que o RK interage muito fortemente com o fosfato tornando sua reutilização pouco viável. Para a LAF, os dados termodinâmicos indicaram um processo de fisissorção oferecendo a vantagem da dessorção do fosfato, que neste caso, foi cerca de 97% aplicando um eluente básico, demonstrando o potencial de liberação do nutriente para o solo. Sem necessidade de uma solução de regeneração, o adsorvente foi capaz de adsorver até 95% de fosfato novamente. A LAF carregada aumentou em 46% a biodisponibilidade de P em relação ao material fresco, demonstrando tanto a eficiência da adsorção do fosfato pela LAF bem como o potencial de liberação de fósforo biodisponível para as plantas. Esse conjunto de resultados evidencia a aplicabilidade da LAF, que dispensa tratamento prévio, na recuperação de um nutriente essencial, oferecendo a vantagem adicional de agregar valor aos resíduos da indústria siderúrgica, estando alinhado a uma economia sustentável.

Palavras-chaves: pó do reator de Kanbara; lama de alto-forno; reutilização de resíduos; recuperação de fosfato.

ABSTRACT

This work offers an alternative to mitigate the problem of eutrophication of water bodies, which can result in a serious threat to the environment and aquatic life, and the possible shortage of food production when using steel waste in adsorption/desorption systems of phosphate. Produced on a scale of thousands of tons per year, these residues can contribute to air, soil and water pollution when disposed of without proper management. In this context, the potential of phosphate remediation by adsorption was evaluated, using waste from the steel industry with subsequent release of the nutrient for fertilization purposes, thus addressing three important environmental problems. Kanbara reactor dust (KR) and blast furnace sludge (BFS) were applied to elucidate the phosphate removal mechanism, employing the sequential extraction method, kinetic and thermodynamic studies. The morphological and chemical characterizations carried out demonstrate the residues have an irregular morphology, with most of the pores in the mesopores range and consisting mainly of alkaline metals and metallic oxides. Efficient 99% phosphate removal was observed for both residues in 24 h, and speciation studies indicated that KR interacts very strongly with phosphate, making its reuse less viable. For the BFS, the thermodynamic data indicated a physisorption process offering the advantage of phosphate desorption, which in this case was about 97% applying a basic eluent, demonstrating the potential release of the nutrient to the soil. With no need for a regeneration solution, the adsorbent was able to adsorb up to 95% phosphate again. The loaded BFS increased the bioavailability of P by 46% compared to the fresh material, demonstrating both the efficiency of phosphate adsorption by the BFS as well as the potential release of bioavailable phosphorus for plants. This set of results demonstrates the applicability of BFS, which dispenses with prior treatment, in the recovery of an essential nutrient, offering the additional advantage of adding value to waste from the steel industry, in line with a sustainable economy.

Keywords: Kanbara reactor powder; blast furnace sludge; residue reuse; phosphate recovery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Ciclo do fosforo.....	20
Figura 2 –	Diagrama de disponibilidade do fósforo.....	22
Figura 3 –	Equilíbrio e interdependências do fósforo no solo.....	22
Figura 4 –	Estado trófico dos açudes do Ceará.....	25
Figura 5 –	Processo de produção do aço.....	29
Figura 6 –	Geração de coprodutos e resíduos por tipo.....	29
Figura 7 –	Esquema simplificado do alto forno.....	31
Figura 8 –	Espessador e leito de secagem.....	31
Figura 9 –	Reator Kanbara.....	32
Figura 10 –	Gráfico esquemático dos experimentos aplicados na metodologia...	36
Figura 11 –	Representação geral do layout da coluna de percolação.....	47
Figura 12 –	Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos resíduos: (a) RK e (b) LAF.....	50
Figura 13 –	Micrografia e espectroscopia de energia dispersiva de raios X para (a) RK e (b) LAF.....	50
Figura 14 –	Difratogramas de raios X obtidos para (a) RK e (b) LAF.....	54
Figura 15 –	(a) Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para RK e LAF e (b) correspondente distribuição do tamanho dos poros.....	56
Figura 16 –	Potencial em suspensão da LAF com variação de pH.....	57
Figura 17 –	Metais alcalinos e alcalinos-terrosos lixiviados dos resíduos siderúrgicos.....	59
Figura 18 –	(a) FTIR e (b) EDX dos resíduos antes e depois do processo de adsorção do fosfato para RK e LAF.....	61
Figura 19 –	Extração sequencial para especiação do fósforo (PO ₄ ³⁻) adsorvido no RK e LAF.....	62
Figura 20 –	Diagrama de distribuição de espécies de fosfato de acordo com o pH	63
Figura 21 –	(a) Espectros de FTIR e (b) difratogramas de DRX obtidos para RK e LAF antes e depois do processo de adsorção de fosfato.....	66
Figura 22 –	Esquema de remoção de fosfato pela LAF.....	67

Figura 23 –	Cinética de adsorção de fosfato na LAF. Condições: 0,05 g e 0,5 g de LAF, concentração inicial de 20 mg P-PO ₄ ³⁻ L ⁻¹ , pH 6,0 e o tempo de contato foi 24 horas à 25 °C.....	69
Figura 24 –	Cinética de adsorção de fosfato na LAF (condições: 500 mg de LAF, concentração inicial de fosfato 20 mg L ⁻¹ , pH 6,0 e o tempo de contato foi 24 horas à 25 °C): (a) pseudo-1 ^a ordem, (b) pseudo-2 ^a ordem, (c) modelo de Elovich e (d) Weber e Morris.....	70
Figura 25 –	Isotermas de adsorção de fosfato na LAF (condições: 500 mg de LAF, concentração inicial de fosfato 20 - 200 mg L ⁻¹ , pH 6,0 e o tempo de contato foi 24 h à 25 °C): (a) Lagmuir, Freundlich, Temkin, (b) Scatchard, (c) Dubinin-Raduckevich.....	74
Figura 26 –	(a) Isotermas de Langmuir de adsorção de fosfato em LAF em diferentes temperaturas e (b) correspondente gráfico de Van't Hoff. Condições: 0,5 g de LAF, concentração inicial de 20 mg P- PO ₄ ³⁻ L ⁻¹ , pH 6 e tempo de contato de 10 minutos.....	80
Figura 27 –	Porcentagem de remoção de fosfato por LAF na presença de ânions competitivos em águas naturais. Condições: 0,5 g de LAF, concentração inicial de fosfato 20 mg L ⁻¹ , concentração inicial de interferente 20 mg L ⁻¹ e o tempo de contato foi 10 minutos à 25 °C..	82
Figura 28 –	Espécies lixiviadas da LAF em água em função do (a) tempo em pH 6 e (b) pH em 24 h. As linhas pontilhadas vermelhas são os limites regulados para descarte dos metais pesados (Resolução CONAMA n° 430/2011).....	84
Figura 29 –	Crescimento das sementes de alface incubadas no licor de lixiviação da LAF (pH 6, 24 h).....	87
Figura 30 –	Dessorção de fosfato de LAF-P50 e LAF-P100 com 0,5 mol L ⁻¹ de Na ₂ CO ₃ , e adsorção de fosfato: 0,5g de LAF, concentração inicial de 20 mg P-PO ₄ ³⁻ L ⁻¹ , pH 6,0 e tempo de contato 10 min a 25 ± 1°C.....	90
Figura 31 –	Dessorção do fosfato carregado na LAF em colunas de percolação com areia.....	95

Figura 32 – Composição de elementos biodisponíveis de LAF e LAF-P100 em ácido cítrico a 2% m/v..... 98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Reagentes utilizados nos experimentos.....	35
Tabela 2 –	Limite de quantificação para os parâmetros mensurados no ICP-OES.	38
Tabela 3 –	Etapas da extração sequencial para especiação do P adsorvido.....	40
Tabela 4 –	Modelos cinéticos de adsorção aplicados aos dados experimentais deste trabalho.....	42
Tabela 5 –	Modelos de isotermas de adsorção aplicados aos dados experimentais deste trabalho.....	43
Tabela 6 –	Propriedades texturais dos resíduos adsorvente RK e LAF.....	56
Tabela 7 –	Otimização da massa do adsorvente (condições: concentração inicial de 20 mg P- PO ₄ ³⁻ L ⁻¹ , tempo de contato foi 24 h à 25 °C.....	60
Tabela 8 –	Remoção de fosfato de acordo com pH (condições: 0,5 g de LAF, concentração inicial de 20 mg P-PO ₄ ³⁻ L ⁻¹ , pH 6,0 e o tempo de contato foi 24 h à 25 °C).....	68
Tabela 9 –	Parâmetros cinéticos para adsorção de fosfato na LAF utilizando os dados experimentais da Figura 26.....	71
Tabela 10 –	Parâmetros dos modelos de isotermas para remoção de fosfato na LAF utilizando dados experimentais da Figura 27.....	75
Tabela 11 –	O critério de informação de Akaike (CIA).....	76
Tabela 12 –	Comparação da capacidade de adsorção de fosfato entre LAF e alguns outros adsorventes.....	78
Tabela 13 –	Valores de pKps para diferentes sais de Ca.....	83
Tabela 14 –	Parâmetros químicos e físicos das amostras reais de água coletadas em agosto de 2020 dos Açudes Gavião, Riachão e Pacoti juntamente com a porcentagem de remoção de fosfato, P-PO ₄ ³⁻ (%), com e sem filtração.....	88
Tabela 15 –	Valores de eficiência de dessorção de fosfato (%) no 1° ciclo, para o presente estudo junto e outros adsorventes para fins comparativos.....	93
Tabela 16 –	Quantificação dos elementos biodisponíveis em LAF e LAF-P100 com ácido cítrico 2% m/v agitando por 30 minutos a 30 rpm.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASE	Área de superfície específica
BET	Brunauer - Emmett - Teller (Teoria de Adsorção Multimolecular)
BJH	Barrett - Joyner - Halenda
COGERH	Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos
CONAMA	Concelho Nacional do Meio Ambiente
CV	Cinzas volantes
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura, do inglês: <i>Differential Scanning Calorimeter</i>
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, do inglês: <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
ICP-OES	Espectroscopia de emissão atômica com fonte de plasma, do inglês: <i>Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry</i>
LAF	Lama de alto-forno
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RK	Pó do reator de Kanbara
SSE	Soma dos Quadrados Explicado
PR	Pó de rocha
TG	Termogravimétrica
UFC	Universidade Federal do Ceará

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVO	19
2.1	Objetivos específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	O Fósforo	20
3.2	Eutrofização e Escassez de fosfato	23
3.3	Recuperação de fosfato	26
3.4	A Indústria Siderúrgica, o processo obtenção do aço e resíduos	28
3.4.1	<i>Lama de alto-forno (LAF)</i>	30
3.4.2	<i>Pó do reator de Kanbara</i>	32
3.5	Resíduos industriais na agricultura	34
4	METODOLOGIA	35
4.1	Caracterização de resíduos siderúrgicos industriais utilizados como adsorventes	36
4.2	Avaliação da remoção de fosfato em meio aquoso aplicando resíduos siderúrgicos	37
4.2.1	<i>Ensaio preliminar de lixiviação dos adsorventes</i>	37
4.2.2	<i>Adsorção de fosfato</i>	39
4.2.3	<i>Especiação de fosfato carregado nos adsorventes</i>	40
4.3	Estudo de caso da aplicação do LAF para remoção de fosfato em meio aquoso	41
4.3.1	<i>Efeito do pH, cinética, equilíbrio e termodinâmica</i>	41
4.3.2	<i>Efeito competitivo de íons coexistentes</i>	44
4.3.3	<i>Fitotoxicidade</i>	44
4.3.4	<i>Adsorção de fosfato em amostras reais de água</i>	45
4.4	Ciclos de sorção/dessorção de fosfato com LAF	46
4.4.1	<i>Ciclos de sorção/dessorção do fosfato no LAF em batelada</i>	46
4.4.2	<i>Dessorção do fosfato em colunas de percolação preenchidas com areia lavada</i>	46
4.4.3	<i>Avaliação de macro e micronutrientes biodisponíveis</i>	48

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Caracterização dos resíduos da indústria siderúrgica potencialmente adsorventes de fosfato	49
<i>5.1.1</i>	<i>Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho</i>	49
<i>5.1.2</i>	<i>Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão de energia</i>	50
<i>5.1.3</i>	<i>Difração de raios X</i>	53
<i>5.1.4</i>	<i>Adsorção/Dessorção de N₂</i>	54
<i>5.1.5</i>	<i>Medidas de potencial zeta</i>	57
5.2	Estudo da adsorção de fosfato em amostras sintéticas	58
<i>5.2.1</i>	<i>Remoção de fosfato utilizando os resíduos da indústria siderúrgica como adsorventes</i>	58
<i>5.2.2</i>	<i>Especiação do fosfato adsorvido pelo RK e LAF</i>	62
5.3	Estudo de caso da aplicação do LAF para remoção de fosfato em meio aquoso	67
<i>5.3.1</i>	<i>Efeito do pH na adsorção</i>	67
<i>5.3.2</i>	<i>Cinética de adsorção</i>	68
<i>5.3.3</i>	<i>Equilíbrio de adsorção</i>	73
<i>5.3.4</i>	<i>Termodinâmica de adsorção</i>	78
<i>5.3.5</i>	<i>Efeito dos ânions competitivos</i>	80
<i>5.3.6</i>	<i>Fitotoxicidade</i>	83
<i>5.3.7</i>	<i>Adsorção de fosfato enriquecido em amostras de águas naturais</i>	87
5.4	Ciclos de sorção/dessorção de fosfato com LAF	88
<i>5.4.1</i>	<i>Ciclos de adsorção/dessorção do fosfato no LAF em batelada</i>	88
<i>5.4.2</i>	<i>Dessorção do fosfato em colunas de percolação preenchidas com areia</i>	94
5.5	Avaliação de macro e micronutrientes biodisponíveis	96
6	CONCLUSÃO	101
	REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica gera milhares de toneladas de diversos coprodutos, resíduos sólidos, além de enxofre líquido e emissões de gases que são gerados durante a produção, quando mal administrados esses resíduos podem causar poluição do ar, solo e água, devido à composição variada desses materiais (CONEJO; BIRAT; DUTTA, 2020; DAS et al., 2007; DIEGUEZ et al., 2019). De acordo com o Instituto Aço Brasil (2020), em 2019, foram gerados 18 milhões de toneladas de coprodutos e resíduos – agregados siderúrgicos e de alto-forno representando 39% e 26%, respectivamente, o restante percentagem é composta por pós finos, lamas e outros, resultantes dos processos de tratamento. Desse total, 94% são reaproveitados, 2% armazenados e 4% descartados (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2020).

Apesar do baixo percentual, representa uma enorme quantidade de resíduos justificando, uma preocupação global em torná-lo aplicável. Alguns destinos úteis foram dados, como segue: (i) reciclagem na própria usina siderúrgica (DAS et al., 2007), (ii) síntese de cerâmica e sílica (DHMEES et al., 2019; EL-MAGIED et al., 2018; OLIVEIRA; SILVEIRA; ASSIS, 2017; SEGGIANI; VITOLO, 2003; ZHANG et al., 2017), (iii) catálise heterogênea em processos oxidativos avançados (AMORIM et al., 2013; SINGH; GARG, 2020) (iv) recuperação de metais (DELALIO et al., 2000; FANG et al., 2017; VEREŠ et al., 2012) (v) adsorção de íons de metais pesados e ânions como fosfato (BHATTACHARYA et al., 2008; BOUABIDI et al., 2018; HAN et al., 2016; MAHMOUD et al., 2020).

As espécies fosfatadas são particularmente problemáticas para os ecossistemas aquáticos e merecem atenção especial, pois o excesso desse nutriente, aliado ao nitrogênio, pode causar eutrofização nos sistemas hídricos naturais levando a problemas de abastecimento de água, desequilíbrio na vida aquática e até mesmo a morte do ecossistema (MARONEZE et al., 2014). As atividades humanas aumentaram a concentração de fosfato em vários corpos d'água, principalmente pelo descarte de esgoto sem tratamento (LI et al., 2016; MARONEZE

et al., 2014; WAN et al., 2017). Embora seja difícil estabelecer a concentração mínima de fósforo para causar esse processo, sabe-se que concentrações de P-total variando de 0,005 a 0,05 mg L⁻¹ resultam em florações de fitoplâncton em vários lagos (BOYD, 2015). Em contrapartida, 90% de todo fósforo extraído dos minérios é utilizado na produção de fertilizantes, não há outro elemento químico que substitua o papel do fósforo na agricultura, tornando sua obtenção uma preocupação geral, pois provém de recursos não renováveis (CORDELL; WHITE, 2014).

Assim, a preocupação com a enorme produção de resíduos, com a contaminação dos recursos hídricos pelo fósforo associada à sua provável crise de escassez na produção mundial de alimentos (TIAN et al., 2020) têm sido a força motriz para o desenvolvimento de materiais capazes de recuperar esse elemento de fontes eutrofização e utilizá-los como fertilizante (KOILRAJ; SASAKI, 2017; WU et al., 2021; YAN et al., 2018).

Atualmente, há alguns métodos alternativos para capturar o fósforo de efluentes e corpos hídricos contaminados, como por exemplo, processos biológicos aeróbicos e anaeróbicos (YUAN; PRATT; BATSTONE, 2012), precipitação química (PRATT et al., 2012; RITTMANN et al., 2011), *wetland* (MOHEDANO et al., 2012), uso de microalgas (QUEIROZ et al., 2013), sendo que esses processos podem ser onerosos e demandam constante cuidado e manutenção. A adsorção, por outro lado, é um processo eficaz e econômico, operado em condições brandas e estruturalmente simples (TU et al., 2015). Nesse sentido, diversos adsorventes, principalmente contendo óxidos de ferro e/ou íons cálcio, têm sido aplicados para esse fim (SOUSA et al., 2012; ZHOU et al., 2015), também, sendo necessário que o processo de dessorção gere fosfatos solúveis, com propriedades adequadas para fertilização, o que é um desafio devido à baixa solubilidade e biodisponibilidade dos sais de fosfato.

Diante dessa demanda, há diversas pesquisas com materiais adsorventes, incluindo resíduos industriais, relacionados à adsorção/dessorção de fosfato, principalmente nas formas

HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- , como exemplo cinzas volantes modificadas com HCl e NaOH (PENGTHAMKEERATI; SATAPANAJARU; CHULARUENGOAKSORN, 2008), zeólitas sintetizadas e tratadas com Ca (HERMASSI et al., 2016), compósitos à base de metal (YU; PAUL CHEN, 2015), biocompósito obtido de caroço de manga e tratado com FeCl_3 e surfactantes (BHATTI et al., 2018), escória de forno de oxigênio básico (HAN et al., 2015) e escória de alto forno modificada com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (GONG et al., 2009). A dessorção por meio de soluções de eluição foi estudada por Abdellaoui et. al. (2021) que sintetizaram Merlinoite@Zr a partir de cinzas volantes, obtendo capacidade máxima dessorção de 78,82%, com solução de NaOH como eluente (ABDELLAOUI et al., 2021) e Nguyen et. al. (2014) fizeram uso de subprodutos do leite de soja carregados com metais atingindo 97%, de dessorção do fosfato previamente adsorvido (NGUYEN et al., 2014).

No sentido da recuperação de fosfato utilizando adsorventes de alto desempenho e baixo custo, destacam-se dois resíduos siderúrgicos, o pó do reator Kanbara (KR) e a lama de alto forno (LAF), que possuem em sua composição óxidos de ferro e compostos à base de cálcio (DAS et al., 2007). Embora esses coprodutos já tenham sido utilizados como adsorventes (RADJENOVIC; MALINA, 2009), sua aplicação na remoção de fosfato não foi relatada até o momento.

Neste trabalho, os resíduos LAF e RK foram avaliados com relação ao potencial de captação de fosfato do meio aquoso por adsorção, sem etapas complexas de preparo do material, através da elucidação do mecanismo de remoção, empregando o método de extrações sequenciais, estudos cinéticos e termodinâmicos. Além de avaliar a aplicação dos materiais carregados com fosfato na liberação do nutriente para fins de fertilização, por meio da dessorção utilizando solução eluente otimizando as condições de reutilização. Por fim, foi realizada avaliação da biodisponibilidade de macro e micronutrientes do material.

2 OBJETIVO

Avaliar o potencial de adsorção/dessorção de fosfato do meio aquoso utilizando resíduos da indústria siderúrgica (pó do reator de Kanbara e lama de alto-forno), e aplicação em sistema modelo para liberação do nutriente visando fertilização do solo.

2.1 Objetivos específicos

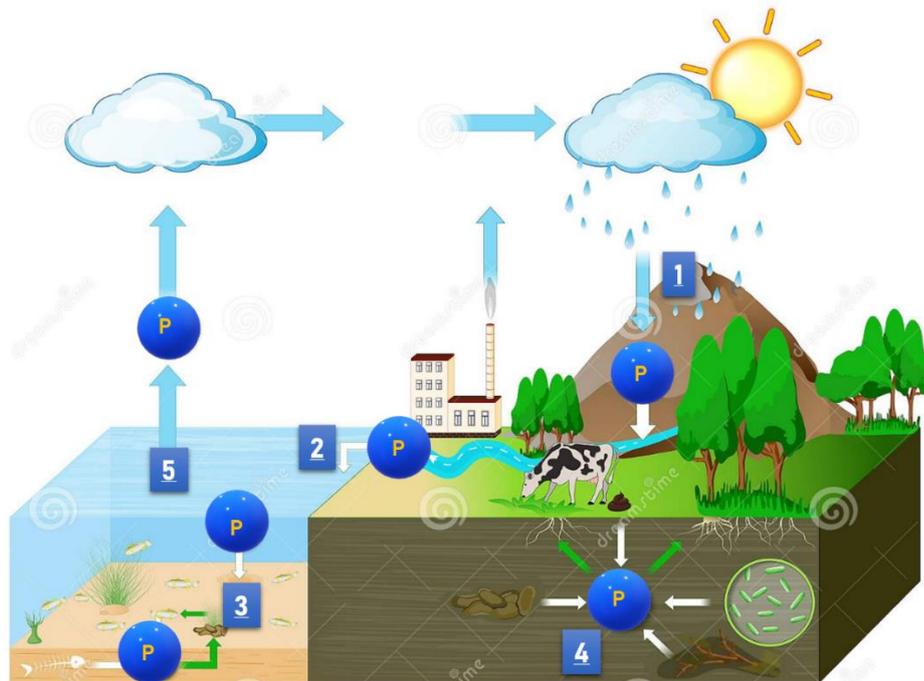
- ☉ Caracterizar o pó do reator de Kanbara (RK) e a lama de alto-forno (LAF) de forma a viabilizar/compreender a aplicação na adsorção/dessorção de fosfato;
- ☉ Otimizar a remoção fosfato de amostra sintética utilizando os resíduos RK e LAF como adsorventes;
- ☉ Realizar estudos de especiação do fosfato carregado nos adsorventes;
- ☉ Investigar a modelagem do processo de adsorção de fosfato pela LAF;
- ☉ Avaliar a interferência de íons competitivos e em amostras reais no processo de adsorção;
- ☉ Verificar o potencial de dessorção de fosfato carregado na LAF bem como da reutilização da LAF como adsorvente em batelada e em coluna de areia;
- ☉ Quantificar alguns macros e micronutrientes biodisponíveis nos resíduos carregados com fosfato.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Fósforo

O fósforo nos sistemas biológicos é de fundamental importância e está relacionado ao material genético constituente das moléculas dos ácidos ribonucleico (RNA) e desoxirribonucleico (DNA), componente dos ossos e dentes, armazenamento de energia e estruturação da membrana celular (BRAGA et al., 2005). As plantas retiram do solo o fósforo, nas formas HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- , necessário para o seu crescimento celular, formação de frutos e sementes, por sua vez os animais que se alimentam de plantas adquirem o fósforo dessa forma. A Figura 1 apresenta alguns movimentos do fósforo no meio ambiente.

Figura 1– Ciclo do fosforo

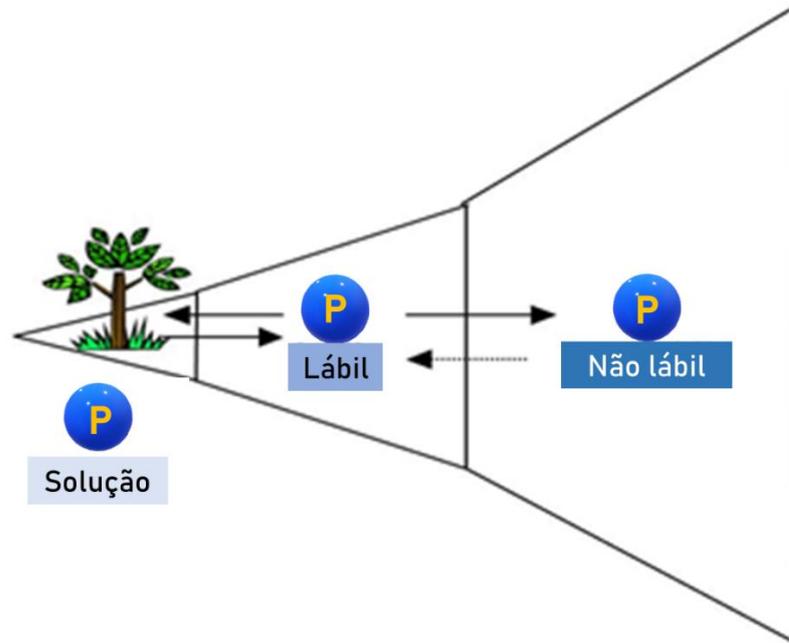


Fonte: Adaptado de Dreamstime, 2022.

Legenda: (1) Erosão e intemperismo de rochas fosfatadas; (2) Transporte de fósforo para o oceano; (3) Formação de sedimentos de fosfato; (4) O fósforo dissolvido é biodisponível para solo; (5) Fitoplânctons liberam fósforo para o meio ambiente.

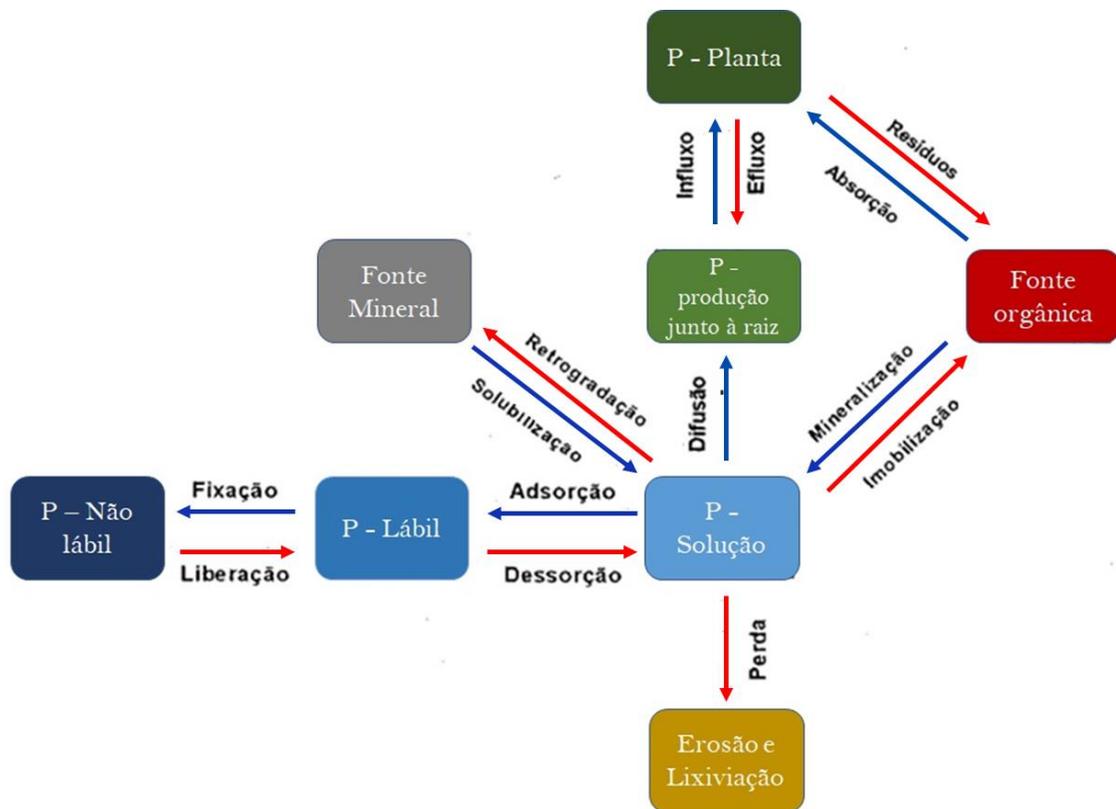
O fósforo está presente do solo em três compartimentos diferentes como apresentado na Figura 2. O maior compartimento constitui-se do P-não lábil, ou seja, o nutriente não está disponível para as plantas, o segundo maior compartimento, P-lábil, alimenta o terceiro compartimento, P- solução, principalmente com fósforo na forma de fosfato, que então chegam as raízes das plantas por difusão (NOVAIS, 2007). Cerca de 30% da produção agrícola global é limitada pela deficiência de P e como é possível observar na Figura 3, a quantidade de P em solução depende de uma série de fatores e equilíbrios podendo sofrer perdas por erosão, lixiviação, adsorção e fixação (ALI et al., 2019). Assim, para o crescimento adequado das plantas é necessário repor esse fósforo por meio de adubação, que na maioria dos casos utiliza fertilizantes químicos (TIAN et al., 2020). A utilização desses fertilizantes teve início no México em 1950 com a revolução verde, sendo possível salvar milhões de pessoas da fome e ainda a quantidade da população mundial subnutrida diminuiu tendo em vista o crescimento populacional (LAZZARI; SOUZA, 2017). Com a demanda atual, não é mais possível produzir comida em níveis globais sem uso de fertilizantes químicos, com isso, a demanda de fosforo está prevista para aumentar 50% até 2050 (CORDELL; WHITE, 2014; STEEN, 1998).

Figura 2 – Diagrama de disponibilidade do fósforo



Fonte: Adaptado de SARTORE, 2019.

Figura 3 – Equilíbrio e interdependências do fósforo no solo



Fonte: Adaptado de NOVAIS, 2007.

A partir da rocha fosfática, como exemplo a apatita, é produzido o ácido fosfórico utilizado na preparação de fertilizantes, e o Brasil, o sexto maior produtor desse insumo, entretanto importa mais de 27 milhões de toneladas de fertilizantes intermediários, o que demonstra que o país tem um quadro de grande dependência do mercado externo (JASINSKI, 2019). Ademais, os custos de extração e processamento dos minérios está aumentando devido à sua baixa qualidade (ECOSANRES, 2008), sendo ainda que esses recursos são finitos e podem ser esgotados em 50-100 anos (SMIL, 2000; STEEN, 1998).

Devido à grande importância do fósforo na manutenção dos seres vivos, não há outro elemento químico que substitua sua função na agricultura. Diante disto, a disponibilidade do fósforo deve ser garantida para a manutenção da produção mundial de alimentos, uma vez que a demanda deste elemento para este fim é de 90%. Portanto, na atualidade, o fósforo é um dos elementos mais importantes para a sociedade (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009).

3.2 Eutrofização e Escassez de fosfato

Um dos maiores problemas ambientais, constantemente debatido, é o quadro de escassez hídrica, pois a saúde pública, a vida nos diversos ecossistemas e a manutenção do desenvolvimento econômico, depende da disponibilidade de água doce de qualidade. Adicionalmente à situação de escassez quantitativa, há também a escassez qualitativa dos recursos hídricos, o que podemos chamar de poluição, uma vez que água com baixa qualidade dificulta a sua aplicação para fins mais nobres, como para consumo, agricultura e indústria (PANTANO, 2016).

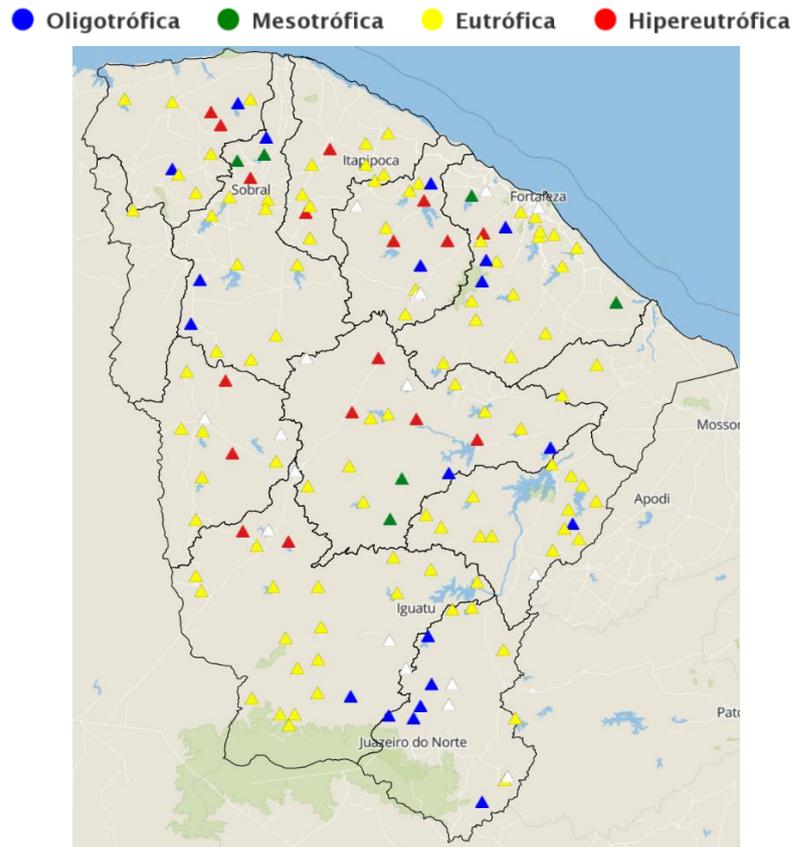
Um dos principais processos causados pela poluição dos corpos hídricos é a eutrofização, que se dá por causa do excesso de nutrientes nos corpos d'água, principalmente do fósforo que é um limitador de produtividade primária, levando ao aumento exagerado da quantidade de plantas aquáticas gerando desequilíbrio do ecossistema, ocasionando a

deterioração da qualidade da água (FIGUEIRÊDO et al., 2007). Aproximadamente 60% dos fosfatos que entram num recurso hídrico são oriundos de esgotos domésticos brutos ou tratados, já que nem sempre a remoção de fósforo é contemplada nas instalações de tratamento, estes provêm dos detergentes e origem fecal. Outras fontes de poluição são os efluentes industriais, fertilizantes agrícolas carregados, que muitas vezes são utilizados em excesso, e atividades agropecuárias (PANTANO, 2016; POHLING, 2009).

Por causa da eutrofização, diversos reservatórios de água no mundo perderam a capacidade de abastecimento, de manutenção da vida aquática e ainda de recreação. Assim, entende-se a urgência na remediação desses sistemas para a melhoria da qualidade das águas, principalmente do Estado do Ceará, que sofre constantemente com o baixo volume de água e consequente eutrofização dos seus reservatórios (FIGUEIRÊDO et al., 2007).

O estado do Ceará possui cerca de 157 açudes principais que são gerenciados pela Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos (COGERH) com capacidade total para 18,6 bilhões m³ de água. Entretanto em julho de 2022, o volume atual é de apenas 7,28 bilhões m³, isto é somente 39,22% de sua capacidade. Destes, 54 açudes estão com volumes acima de 90% de sua capacidade ou sangrando, enquanto 57 estão com volume inferior a 30%, destes 10 estão no volume morto e 6 estão secos (PAULINO, 2022). De acordo com os dados fornecidos pela COGERH de fevereiro de 2022 (Figura 4), dos açudes do Estado 2,2%, 16,9% e 20,9% estão classificados como oligotróficos, mesotróficos e hipereutróficos, respectivamente, e a maioria como eutrófico (49,3%) (GOVERNO DO CEARÁ, 2022).

Figura 4 – Estado trófico dos açudes do Ceará



Fonte: GOVERNO DO CEARÁ, 2022.

Legenda: — Fronteiras das bacias hidrográficas

A interferência no ciclo do fósforo, por meio da extração de fosfato das rochas e o consequente despejo e/ou lixiviação excedente para os corpos hídricos, ocasionou o aporte de elevadas concentrações desse nutriente em águas superficiais causando a eutrofização artificial. Paralelo a isso, temos a constante necessidade de aplicação de fertilizantes químicos para reposição do fósforo que é perdido pelos solos por meio da colheita e erosão (PANTANO, 2016).

De acordo com Cordell (2010), do total de fósforo extraído dos minérios fosfáticos para a produção de fertilizantes, somente 20% são efetivamente aproveitados pelas plantas, destes 55% são perdidos entre o campo e o consumidor final, devido a ineficiências no processamento, transporte e estocagem dos alimentos (CORDELL, 2010). Além disso, a

fabricação de fertilizantes de fosfato envolve emissões significativas de carbono, subprodutos radioativos e poluentes de metais pesados. Somado a isso, há a perda de 25% do recurso hídrico utilizado na produção agrícola, sendo que aproximadamente 70% de toda a água disponível no mundo é utilizada para irrigação, de acordo com a Organização das Nações Unidas, no Brasil esse índice chega a 72% (YEVES, 2018).

Para abordar essas problemáticas, juntamente à escassez dos minérios de fosfato e a poluição da água devido a fugas de fósforo, primeiramente se deve criar métodos de redução do consumo e uso e avaliar logísticas de minimização de perdas de fósforo na exploração, tendo em vista principalmente o manejo da agricultura e ainda trabalhar na obtenção e/ou reciclagem desse elemento contido em outras fontes como estrume, excrementos humanos, resíduos alimentares e principalmente ambientes eutrofizados.

3.3 Recuperação de fosfato

Algumas alternativas têm sido descritas para mitigar a contaminação da água por espécies de fosfato, principalmente na forma HPO_4^{2-} e H_2PO_4^- . Por exemplo, processos biológicos aeróbicos e anaeróbicos (YUAN; PRATT; BATSTONE, 2012) e precipitação química, principalmente como estruvita (PRATT et al., 2012; RITTMANN et al., 2011). No entanto, esses métodos são ineficientes quando a concentração de fosfato está abaixo de 100 mg/L (SAHA; CHAKRABORTY; DAS, 2009). Além disso, na precipitação faz-se necessário a constante a utilização de reagentes químicos, tais como FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, o que torna o processo oneroso (MARONEZE et al., 2014). Por *Wetlands* é necessária a remoção constante de biomassa (MOHEDANO et al., 2012) e quanto ao uso de microalgas existem limitações dos organismos em relação à estabilidade, necessidade de energia luminosa e questões de sazonalidade (QUEIROZ et al., 2013). A adsorção, por outro

lado, é um processo eficaz e econômico, operado em condições brandas e com design simples (TU et al., 2015).

Nesse sentido, diversos adsorventes contendo principalmente óxidos metálicos e/ou íons cálcio tem sido estudados para remoção de fosfato (SOUSA et al., 2012; ZHOU et al., 2015). Como exemplos de tais materiais estão inclusos os resíduos industriais e seus derivados, como cinzas volantes modificadas com HCl e NaOH (PENGTHAMKEERATI; SATAPANAJARU; CHULARUENGOAKSORN, 2008), zeólitas sintetizadas e tratadas com Ca (HERMASSI et al., 2016), óxido de lantânio hidratado (WANG et al., 2016), hidróxido de lantânio (XIE et al., 2014), biocompósito obtido de caroço de manga e tratado com FeCl_3 e surfactantes (BHATTI et al., 2018), folhas de chá usadas reticuladas com amina (QIAO et al., 2019), escória de forno de oxigênio básico (HAN et al., 2015) e escória de alto-forno modificada com Ca(OH)_2 (GONG et al., 2009). Os tratamentos realizados nos adsorventes levam à uma maior taxa de adsorção ou seletividade, porém reduzem a dessorção de fosfato, o que pode limitar o reaproveitamento desse elemento, principalmente como fertilizante (LI et al., 2016).

Por tanto, é necessário que o processo de recuperação gere fosfatos solúveis (HPO_4^{2-} e H_2PO_4^-), com propriedades adequadas para fertilização, o que é um desafio devido à baixa solubilidade e biodisponibilidade dos sais de fosfato. Em resposta a essa demanda, pesquisadores como Abdellaoui et. al. (2021) sintetizaram Merlinoite@Zr a partir de cinzas volantes, obtendo capacidade máxima de adsorção de fosfato de 67,72 mg/g e dessorção de 78,82%, com solução de NaOH como eluente (ABDELLAOUI et al., 2021) e Nguyen *et. al.* (2014) fez uso de subprodutos do leite de soja carregados com metais atingindo remoção/dessorção de fosfato de 47,88 mg/g e 97%, respectivamente (NGUYEN et al., 2014).

Diante dessa necessidade da recuperação de fosfato utilizando adsorventes de alto desempenho e baixo custo, os resíduos gerados em larga escala na indústria siderúrgica podem ser um recurso importante, destacando-se o pó do reator Kanbara (RK) e o lama de alto-forno

(LAF), que possuem em sua composição óxidos de ferro e compostos à base de cálcio (DAS et al., 2007).

3.4 A Indústria Siderúrgica, o processo obtenção do aço e resíduos

A produção de aço bruto, liga de ferro e carbono, no ano de 2019 foi de 32,6 milhões de toneladas, neste ano a indústria brasileira ocupou o 9º lugar na produção mundial de aço e 1º na América Latina (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2020).

O parque industrial das empresas produtoras de aço associadas ao Instituto Aço Brasil, em 2016 e 2017, era formado por 30 usinas (15 integradas e 15 semi-integradas), com capacidade instalada de 50,4 milhões de toneladas de aço bruto por ano, sendo essa produção distribuída em 8 estados. No Ceará, há 2 usinas, a Companhia Siderúrgica do Pécem (São Gonçalo do Amarante) e Gerdau Aços Longos – Usina Cearense (Maracanaú) (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018).

A Figura 5 apresenta o esquema do processo de produção do aço. A primeira etapa inicia no alto-forno, onde o minério de ferro juntamente com o coque, que é o resultado da decomposição do carvão mineral por efeito de calor, se fundem formando um metal líquido chamado ferro gusa. A etapa seguinte do processo é o refino, onde o ferro gusa é levado à aciaria e por meio da queima de carbono e adições de ligas é transformado em aço. A etapa seguinte é chamada lingotamento, na qual o aço líquido é conformado em lingotes e depois é realizado a laminação gerando os produtos siderúrgicos utilizados pela indústria de transformação (SILVA, 2011).

Em 2019, a geração de resíduos e coprodutos diretos das indústrias siderúrgicas associadas ao Instituto Aço Brasil foi de 18 milhões toneladas, destes 39% e 26% são de agregado siderúrgico de alto-forno e de aciaria, respectivamente, o restante são os pós e finos (6%), lamas (4%) e outros (25%), resultantes dos processos e sistemas de tratamento existentes

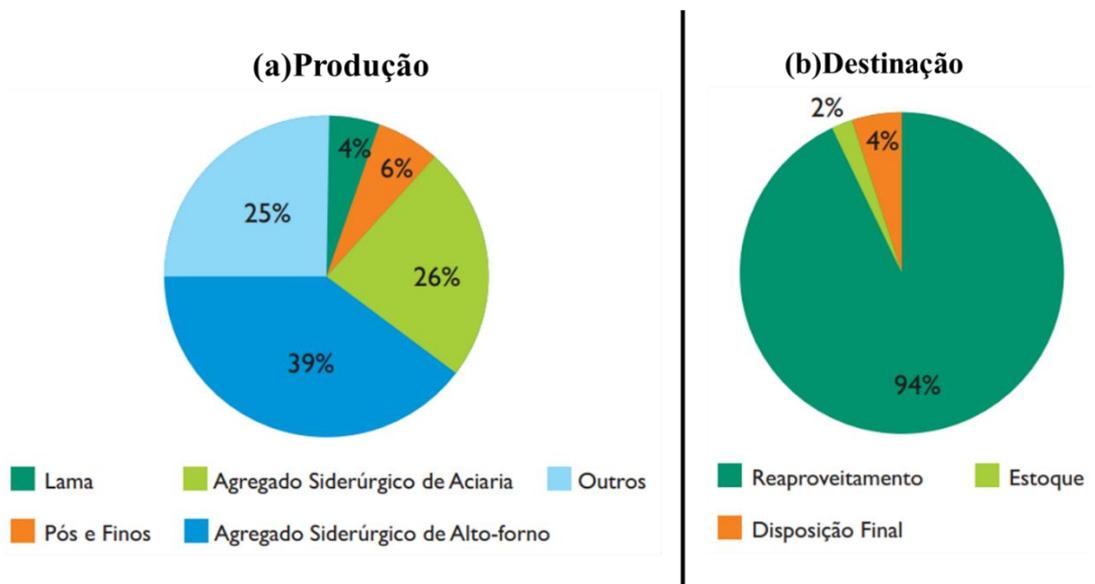
(Figura 6b. Desse total, foram reaproveitados 94%, 2% estão estocados e 4% foram para a destinação final, geralmente aterros (Figura 6b) (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2020).

Figura 5 – Processo de produção do aço



Fonte: Adaptado de INSTITUTO AÇO BRASIL, 2018.

Figura 6 – Geração de coprodutos e resíduos por tipo



Fonte: Adaptado INSTITUTO AÇO BRASIL, 2020

3.4.1 Lama de alto-forno (LAF)

Para a produção do ferro gusa líquido, que ocorre no alto-forno (Figura 7), são inseridos no aparelho metalúrgico alternadamente minério de ferro (sua composição depende do local origem) em forma de pelotas ou sinter, o coque ou carvão de madeira e fundente (calcário), pelo topo do equipamento. Então, essa carga sólida desce em contracorrente ao ar quente ocorrendo a redução do minério de ferro gerando ferro gusa em 1070°C, de acordo com a Equação 1 (SILVA, 2011).



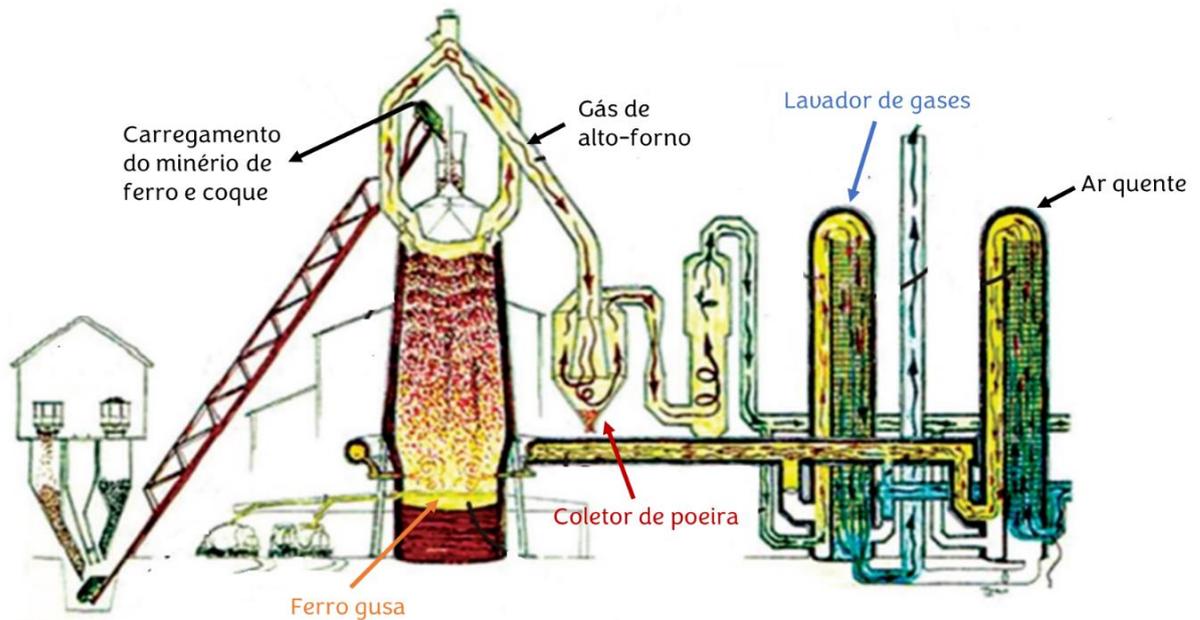
Como subprodutos ou resíduos deste processo é gerado a escória e o gás de alto-forno, que é composto por CO, CO₂, H₂, N₂ e poeira. O teor de CO no gás de alto-forno é de 22 a 27% e, portanto, pode ser utilizado para diversas operações de aquecimento, mas antes é necessário remover a poeira presente. O primeiro passo da limpeza é submeter o resíduo gasoso a uma inversão de sentido do movimento causando súbita desaceleração, então a poeira mais pesada deposita-se no fundo do coletor de pó. A remoção final ocorre por via úmida, onde as partículas menores se chocam com gotículas de água tornando-se mais pesadas, o que permite sua separação (SILVA, 2011).

Com a finalidade de realizar o reuso da água utilizada nesse processo e diminuir o volume de resíduo, a lama formada é encaminhada aos espessadores (Figura 8), onde é adicionado um floculante (polímero) fazendo com que ocorra a sedimentação das partículas e essa lama menos úmida é encaminhada ao leito de secagem dando origem à chamada lama de alto-forno (LAF).

A LAF já foi utilizada em estudos de adsorção de íons metálicos e ácidos orgânicos (LÓPEZ-DELGADO; PÉREZ; LÓPEZ, 1996, 1998; RADJENOVIC; MALINA, 2009),

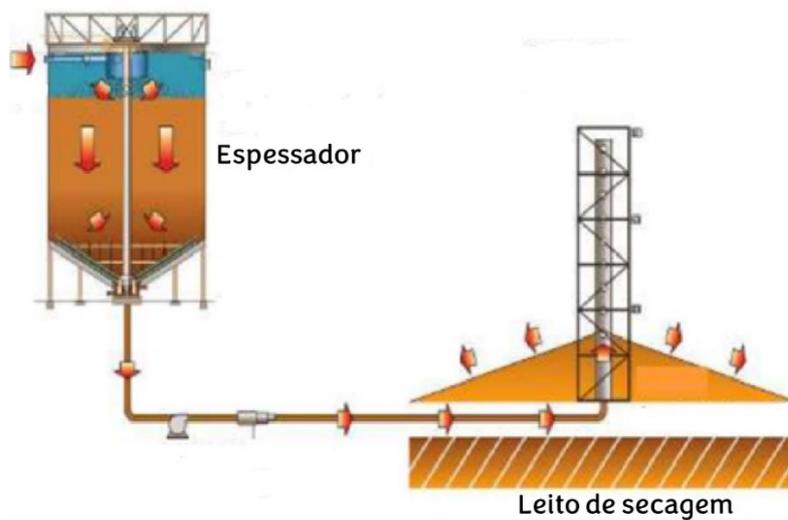
reciclagem por briquetagem e incorporação em cerâmica vermelha (DROBÍKOVÁ et al., 2016) e como precursor catalítico para metanação de CO_2 (FUENTES et al., 2022).

Figura 7 – Esquema simplificado do alto forno



Fonte: Adaptado de SILVA, 2011.

Figura 8 – Espessador e leito de secagem

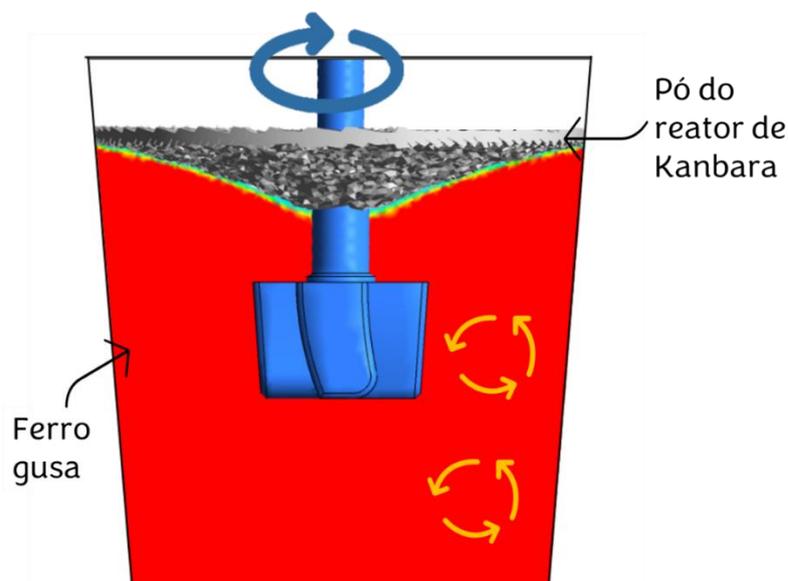


Fonte: Adaptado de BARREDA, 2012.

3.4.2 *Pó do reator de Kanbara*

O enxofre, na grande maioria dos casos, é indesejável na composição química dos aços pois causa prejuízo às propriedades mecânicas, como aumento de trincas e diminuição da resiliência. A origem desse contaminante está relacionado principalmente ao carvão mineral contaminado com sulfetos e utilizado como combustível nos altos-fornos. O processo de dessulfuração, ou seja, a retirada do enxofre do ferro gusa ocorre nas maiorias das indústrias num reator *Kanbara* (Figura 9), que consiste em uma panela de transferência agitada mecanicamente por uma pá rotativa onde o agente dessulfurante é adicionado pelo topo. Esse método tem como vantagem a intensa agitação que permite maior fluxo de massa entre a o agente e o metal líquido, tendo como resultado a produção de aço com baixíssimas concentrações de enxofre (CONCEIÇÃO et al., 2016).

Figura 9 – Reator Kanbara



Fonte: Adaptado de COSTA; TAVARES, 2015.

O óxido de cálcio é um potente redutor de enxofre, muito utilizado como agente dessulfurante, além de ser abundante e de baixo custo, a reação de retirada do enxofre do metal líquido está

descrita na Equação 2 (GRILLO et al., 2013). Compostos de cálcio com sílcio ou alumínio podem se fixar ao redor das partículas de CaO, pois tem alto poder de fusão, limitando a reação de dessulfuração. Para corrigir o problema é comum a adição de agentes fluxantes, que dissolvem esses compostos e conseqüentemente diminuem a temperatura de fusão da escória, o mais utilizado é a fluorita (CaF₂) (SCHRAMA et al., 2020). Os compostos indesejados na produção do aço ficam no topo do reator, e pode ser denominado escória ou pó do reator de Kanbara (RK).



Sobre o reaproveitamento deste material, foi encontrado somente uma contribuição, sendo para aplicações na manufatura de cimento Portland (DIEGUEZ et al., 2019).

3.5 Resíduos industriais na agricultura

As cinzas volantes (CV), que são resíduos produzidos principalmente em usinas termoelétricas por meio da combustão do carvão, são extremamente complexas e quando dispostas inadequadamente podem causar poluição nos mais diversos ecossistemas. As CVs são compostas majoritariamente por SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO e K₂O; as partículas variam em tamanho, forma e composição e contém metais valiosos e é fonte de nutrientes essenciais para as plantas, como por exemplo K, S, Ca, Zn, Fe e Mn, essas características são utilizadas no solo principalmente para correção do pH (RAM et al., 2006; RAM; MASTO, 2010; YAO et al., 2015). Há diversos efeitos positivos na substituição da cal por cinzas volantes na correção da acidez do solo, como por exemplo, aumento da aeração e percolação, serve como inseticida, diminui a mobilidade e disponibilidade dos metais no solo.

Outro material constantemente pesquisado para aplicação na agricultura são os pós de rocha (PR), como calcário, gesso e apatita, que podem liberar lentamente nutrientes e uma

variedade micronutriente melhorando a fertilidade do solo favorecendo o desenvolvimento das plantas, além de produzir efeito duradouro em comparação com o uso de fertilizantes químicos (DE AQUINO et al., 2020). Atualmente há trabalhos investigando o uso das PR silicatadas, que incluem potenciais benefícios paralelos, que vai além da correção do pH e fertilização multinutriente, como sequestro de carbono e emissões nitrosas (SWOBODA; DÖRING; HAMER, 2022).

Há também efeitos negativos na utilização da CV e do PR, principalmente relacionadas a concentrações críticas de elementos potencialmente tóxicos, como os metais pesados (Pb, As, Cd e Cr), que é comum a esses materiais. Para a CV também é relatado problemas com lenta taxa de decomposição das cinzas no solo (RAM; MASTO, 2014; SWOBODA; DÖRING; HAMER, 2022).

Os efeitos comparativos entre esses potenciais materiais agrônômicos e os fertilizantes solúveis comerciais é um desafio atual, pois fertilizantes comuns em sua maioria proporciona nutrientes específicos e prontamente disponível, já as CV e os PR podem ter efeitos múltiplos, geralmente lento e potencialmente com rendimento de longo prazo, portanto mais difícil de quantificar (SWOBODA; DÖRING; HAMER, 2022; YAO et al., 2015).

Descobrir e incentivar alternativas locais aos fertilizantes químicos promove uma agricultura sustentável juntamente com uma menor pegada de CO₂, além disso, é de suma importância para tornar regiões autossuficientes, principalmente em locais como o Brasil, que parte significativa da economia provêm da agricultura, entretanto é altamente dependente de fertilizantes químicos importados (DE AQUINO et al., 2020; JASINSKI, 2019). Neste sentido, este trabalho objetiva a aplicação dos resíduos da indústria siderúrgica (pó do reator de Kanbara e lama de alto-forno) para adsorção de fosfato do meio aquoso e liberação do nutriente visando fertilização do solo.

4 METODOLOGIA

As soluções utilizadas foram preparadas utilizando água ultrapura (Milli-Q) e reagentes de grau analítico (P.A.), citados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados nos experimentos

Composto	Fórmula química	CAS	Pureza (%)	Marca
Ácido Ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	50-81-7	99	Vetec
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	77-92-9	99	Sigma-Aldrich
Ácido Clorídrico	HCl	7647-01-0	37	Synth
Ácido Húmico	-	1415-93-6	-	Sigma-Aldrich
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	7664-93-9	95-98	Synth
Bicarbonato de Sódio	NaHCO ₃	144-55-8	99	Sigma
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	497-19-8	99,5	Sigma-Aldrich
Cloreto de Potássio	KCl	7447-40-7	99	Vetec
Cloreto de Sódio	NaCl	7647-14-5	99,5	Vetec
Fenolftaleína	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	77-09-8	98	Dinâmica
Fosfato de potássio monobásico	KH ₂ PO ₄	7778-77-0	98	Synth
Hidróxido de sódio	NaOH	131073-2	99	Vetec
Molibdato de Amônio	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	12054-85-2	81-83	Merk
Nitrato de Sódio	NaNO ₃	7631-99-4	99,5	Merk
Sulfato de Sódio	NaSO ₄	7757-82-6	99	Vetec
Tartarato de Antimônio e Potássio	C ₈ H ₄ K ₂ O ₁₂ Sb ₂ ·3H ₂ O	28300-74-5	99	MerK

Fonte: Elaborada pela autora.

O gráfico esquemático apresentado na Figura 10 resume as principais etapas dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho.

Figura 10 – Gráfico esquemático dos experimentos aplicados na metodologia



Fonte: Elaborado pela autora.

4.1 Caracterização de resíduos siderúrgicos industriais utilizados como adsorventes

O pó do reator de Kanbara (RK) e a lama de alto-forno (LAF) foram caracterizados por várias técnicas descritas a seguir.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), utilizando um espectrofotômetro ABB modelo FTLA, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , realizada no Laboratório de Bioinorgânica do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC). As amostras (3% em massa) foram preparadas como pastilhas com pó de KBr.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), em equipamento modelo *Inspect S50-FEI* da Central Analítica da UFC.

Análises de difração de raios X (DRX), realizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFC em um difratômetro para amostras policristalinas, modelo

DMAXB - Rigaku 2kW X-ray, utilizando irradiação $\text{CoK}\alpha$ ($k = 1,789 \text{ \AA}$) e o tubo operado a 40 kV e 25 mA, com 2θ angular faixa de 10 a 80° e taxa de varredura de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas usando um equipamento BELSORP-mini II (BEL, Japão, INC *equipment*) com pré-tratamento da amostra realizado em equipamento BELPREP-flow II no Laboratório de Materiais Funcionais Avançados do Departamento de Física da UFC.

A área de superfície específica (SSA) das amostras foi calculada usando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), enquanto o volume dos poros e o diâmetro dos poros foram calculados usando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

No estudo do potencial Zeta utilizou-se equipamento da marca Zetasizer Nano series e modelo nano – ZS, também do Laboratório de Materiais Funcionais Avançados do Departamento de Física da UFC. As amostras foram dispersas com concentração de $75 \mu\text{g mL}^{-1}$ em soluções aquosas em pH de 1 a 9.

4.2 Avaliação da remoção de fosfato em meio aquoso aplicando resíduos siderúrgicos

4.2.1 Ensaio preliminar de lixiviação dos adsorventes

Anteriormente aos ensaios de adsorção, os adsorventes RK e LAF foram analisados quanto a possíveis espécies lixiviantes que poderiam afetar não só as análises dos dados de adsorção.

Os ensaios de lixiviação foram realizados dispersando 0,5 g de RK ou LAF em 10 mL de água Milli-Q (pH 6) e mantido sob agitação a 80 rpm por 24 h a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Em seguida, as soluções foram filtradas a vácuo utilizando membranas de nitrato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) e os filtrados (licor de lixiviação) foram analisados por ICP-OES (Perkin Elmer, Modelo Optima

7000 DV, EUA) para identificar e quantificar os íons lixiviados. Os valores de limite de quantificação (LQ) para estes íons estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Limite de quantificação para os parâmetros mensurados no ICP-OES

Parâmetro	Linha de emissão	LQ (mg L⁻¹)
Ag	328.068	0,040
As	188.979	0,020
Al	308.215	0,010
B	249.677	0,020
Ba	455.403	0,007
Ca	317.933	0,070
Cd	214.440	0,004
Co	228.616	0,002
Cr	205.560	0,004
Cu	324.752	0,010
Fe	259.939	0,010
K	766.490	0,015
Mg	285.213	0,004
Mo	202.031	0,002
Na	589.592	0,040
Ni	221.648	0,004
P	214.914	0,010
Pb	217.000	0,010
Sb	206.836	0,050
Se	196.026	0,120
V	290.880	0,010
Zn	213.857	0,020

Fonte: Elaborado pela autora.

Ao considerar que íons lixiviados de resíduos de aço, principalmente Ca²⁺, podem interagir com fosfato formando compostos insolúveis (BOYD, 2015) resultando em dados

falsos de adsorção, foram realizados experimentos para investigar essa provável interferência no sistema em estudo. Para isso, uma solução concentrada de fosfato foi adicionada ao licor de lixiviação produzindo uma solução de 20 mg de $\text{P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ (para o cálculo da quantidade em termos de PO_4^{3-} , a concentração de P-PO_4^{3-} deve ser dividida por 0,3261). A mistura foi agitada durante 24 h a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ num banho de água com agitação *Dubnoff* e as experiências foram realizadas em triplicata.

A quantidade de fosfato remanescente em solução foi determinada por análise colorimétrica usando o método padrão 4500-P (Método do Ácido Ascórbico) (BAIRD; RICE; POSAVEC, 2017), sendo as absorvâncias medidas em 880 nm em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 25 com limite de quantificação do P-PO_4^{3-} determinado em $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. É importante destacar que o método colorimétrico utilizado quantifica apenas os íons fosfato livres em solução (BAIRD; RICE; POSAVEC, 2017).

4.2.2 Adsorção de fosfato

Estudos de adsorção de fosfato pelos resíduos da indústria siderúrgica foram realizados, em duplicata, misturando-se 10 mL de solução padrão de $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ P-PO}_4^{3-}$ (KH_2PO_4 , marca Shynth, 98,0%), com 0,005, 0,050 ou 0,500 g de adsorvente RK ou LAF em $\text{pH } 6 \pm 0,5$. A mistura foi deixada sob agitação por 24 horas à $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e após, foi filtrada à vácuo usando membrana de nitrato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$. A quantidade de P-PO_4^{3-} não adsorvida foi determinada pelo método 4500-P (BAIRD; RICE; POSAVEC, 2017). Os adsorventes carregados com fosfato foram analisados por FTIR e EDX.

A quantidade de fosfato adsorvido (q_t , mg g^{-1}) foi calculada de acordo com a Equação 3, onde C_0 é a concentração inicial de fosfato ($\text{mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$), C_t é a concentração de fosfato ($\text{mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$) em solução em um tempo t , V é o volume (L) da solução, e W é a massa (g) do adsorvente. A quantidade de fosfato adsorvido no equilíbrio, q_e (mg g^{-1}), foi calculada a partir da concentração de fosfato no equilíbrio, C_e (mg L^{-1}).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{W} \quad (3)$$

4.2.3 Especificação de fosfato carregado nos adsorventes

A especificação do fósforo (PO_4^{3-}) carregado nos adsorventes RK ou LAF foi realizada, em triplicata, pelo método adaptado de extrações sequenciais (HERMASSI et al., 2016), usando KCl, NaOH e HCl, como soluções extratoras. Cada etapa da extração (Tabela 3) foi realizada adicionando 40,0 mL da solução extratora em um béquer de 100 mL contendo 1,5 g de RK ou LAF carregados em 30 mL de solução contendo $50 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$, deixado sob agitação pelo tempo requerido. Em cada passo, a mistura era filtrada à vácuo, com membrana de nitrato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$ e a concentração de P-PO_4^{3-} na solução extratora verificada pelo método 4500-P (BAIRD; RICE; POSAVEC, 2017). A quantidade de fosfato (P-PO_4^{3-}) foi determinada de acordo com a Equação 4, onde m_1 é a massa de P-PO_4^{3-} determinada no filtrado/g de adsorvente m_0 é a massa inicial de P-PO_4^{3-} /g de adsorvente.

$$\text{Taxa de extração (\%)} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (4)$$

Tabela 3 – Etapas da extração sequencial para especificação do P adsorvido

Etapa	Espécie	Solução extratora	Tempo (horas)
1	KCl-P	2 mol L^{-1} de KCl	2
2	NaOH-P	$0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH	17
3	HCl-P	$0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl	24

Fonte: Elaborado pela autora.

4.3 Estudo de caso da aplicação do LAF para remoção de fosfato em meio aquoso

4.3.1 Efeito do pH, cinética, equilíbrio e termodinâmica

Estes estudos foram realizados nas mesmas condições do item 3.2.2, em duplicata. Para avaliação do efeito de pH, a solução padrão de fosfato teve seu pH ajustado para os valores de 5, 6, 7, 8 e 9 com NaOH ou HCl. Nos experimentos cinéticos, alíquotas foram analisadas em intervalos de tempos regulares entre 1 e 1440 minutos, sendo realizado também o experimento com 0,05g e 0,5g do adsorvente. Os dados experimentais foram aplicados aos modelos de pseudo–primera ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo–segunda ordem (HO; MCKAY, 1999), Elovich (LOW, 1960) e Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1964), as equações dos respectivos modelos estão apresentadas na Tabela 4.

Para os estudos de equilíbrio foram utilizadas diferentes concentrações iniciais de 5, 10, 20, 50, 70, 100, 150 e 200 mg de P- PO_4^{3-} L⁻¹. Os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Temkin (TEMKIN; PYZHEV, 1940), Scatchard (SCATCHARD, 1949) e Dubinin – Raduchkevich (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947), foram utilizados na avaliação dos dados experimentais, suas respectivas equações estão dispostas na Tabela 5. Para avaliação dos dados termodinâmicos foram construídas isotermas de equilíbrio nas temperaturas 25, 30, 35 e 40°C, por meio das quais foram calculados a energia de Gibbs - ΔG , a entalpia - ΔH e a entropia - ΔS (Equações 5 e 6).

$$\ln K = - \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} \quad (5)$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K \quad (6)$$

Tabela 4 – Modelos cinéticos de adsorção aplicados aos dados experimentais deste trabalho.

Modelos ajuste	Gráfico	Parâmetros
Pseudo-1ª ordem $\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t$	$\ln (q_e - q_t) \times t$	$k_1 =$ constante de velocidade da pseudo-1ª ordem (min^{-1}).
Pseudo-2ª ordem $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$1/q_t \times t$	$k_2 =$ constante de velocidade da pseudo-2ª ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).
Elovich $q_t = \frac{1}{\beta} \ln \ln (1 + \alpha \beta t)$	$q_t \times t$	$\alpha =$ taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e $\beta =$ constante de dessorção (mg g^{-1}).
Weber e Morris $q_t = k_d t^{1/2} + C$	$q_t \times t^{1/2}$	$k_d =$ constante de taxa de difusão ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) e $C =$ constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: $q_t =$ capacidade de sorção em determinado tempo (mg g^{-1}); $t =$ tempo (minutos),
 $q_e =$ capacidade de sorção no tempo do equilíbrio (mg g^{-1}).

Tabela 5 – Modelos de isotermas de adsorção aplicados aos dados experimentais deste trabalho

Modelo	Gráfico	Parâmetros
<p>Langmuir</p> $q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + k_L C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	$q_e \times C_e$	<p>q_{max} = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L = constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1}), R_L = fator de separação e C_0 = concentração inicial (mg g^{-1}).</p>
<p>Freundlich</p> $\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$	$q_e \times C_e$	<p>n = constante de Freundlich, indicando intensidade de adsorção e K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1 - (1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$).</p>
<p>Temkin</p> $q_e = B_1 \ln \ln (k_T C_e)$ $b = \frac{RT}{B_1}$	$q_e \times C_e$	<p>B_1 = constante relacionada ao calor de adsorção (KJ mol^{-1}), k_T = constante relacionada máxima energia de ligação (L mg^{-1}), b = variação de adsorção de energia, R = constante universal dos gases ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T = temperatura de trabalho (K).</p>
<p>Scatchard</p> $\frac{C_e}{q_e} = K(q_{max} - q_e)$	$C_e/q_e \times q_e$	<p>K_s = parâmetro de adsorção isotérmica (L mg^{-1})</p>
<p>Dubinin – Raduchkevich</p> $\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	$\ln q_e \times \varepsilon^2$	<p>q_s = capacidade de saturação teórica (mg g^{-1}), β = constante relacionada a energia de adsorção, ε = potencial de polanyi ($\text{kJ}^2 \text{ mol}^{-2}$), R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T = temperatura de trabalho (K) e E = Energia média de adsorção (kJ mol^{-1}).</p>

Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: q_e = capacidade de sorção no tempo do equilíbrio (mg g^{-1}); C_e = concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}).

4.3.2 Efeito competitivo de íons coexistentes

O estudo de interferentes na adsorção de fosfato pela LAF, foi realizado em sistemas independentes e de mistura contendo os ânions CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- e ácido húmico, em triplicatas, utilizando 10 mL de solução padrão 20 mg L^{-1} de P- PO_4^{3-} incluindo 20 mg L^{-1} dos ânions competitivos e matéria orgânica e 0,5 g de adsorvente. O tempo de agitação foi de 10 minutos. Após, a mistura foi filtrada à vácuo, com membrana de nitrato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$ e então, a concentração de P- PO_4^{3-} remanescente foi mensurada.

4.3.3 Fitotoxicidade

A avaliação da toxicidade da LAF é de suma importância para cumprir com o objetivo deste trabalho, uma vez que esse material poderá entrar em contato com águas naturais e com o solo. Inicialmente foram quantificadas as espécies metálicas lixiviadas de 0,5 g do LAF em 10 mL de água milli-Q deixado sob agitação mecânica a 80 rpm, variando tempo (10 – 1440 minutos) e pH (5 – 9), à temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Após, a solução foi filtrada à vácuo, utilizando membrana de nitrato de celulose de $0,45 \mu\text{m}$. O filtrado (licor de lixiviação) foi analisado por ICP-OES, para quantificar os possíveis elementos lixiviados, utilizando um equipamento Perkin Elmer, Modelo Optima 7000 DV. Os limites de quantificação (LQ) instrumental para alguns elementos investigados, bem como suas linhas de emissão estão listados na Tabela 2.

Para avaliação da toxicidade das espécies lixiviadas do adsorvente, o licor de lixiviação foi testado em ensaios de fitotoxicidade utilizando semente de alface (*Lettuce Cinderela*), da marca FELTRIN[®] no Laboratório de Química Ambiental do Departamento de Química Analítica e Físico-química da UFC. Sobre uma placa de Petri, foram colocados papeis de filtro e adicionados a cada placa 2,0 mL do licor de lixiviação de LAF (pH 6,0, 24 horas) tendo como controle negativo de fitotoxicidade água mineral e controle positivo de fitotoxicidade uma solução de $\text{NaCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida foram distribuídas 10 sementes de alface em cada

placa de Petri, em triplicata. As placas foram fechadas e cobertas por filme plástico, para não ocorrer perda de umidade, e com papel alumínio e incubadas por 120 horas à temperatura de 22 ± 2 °C (PALÁCIO *et al.*, 2012).

Após o tempo de incubação, foi quantificado o número de sementes que germinaram (raíz $\geq 0,5$ cm) correspondentes a cada amostra e controle e então medido o tamanho das raízes e hipocótilo da alface. Assim, foram calculados a taxa de germinação e a inibição do crescimento das raízes e hipocótilos da alface de acordo com as Equações 7 e 8.

$$\text{Germinação relativa (\%)} = \frac{SG_A}{SG_{CN}} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Inibição do crescimento (\%)} = \frac{R/H_{CN} - R/H_A}{R/H_{CN}} \times 100\% \quad (8)$$

em que, SG_A é o número de sementes germinadas na amostra, SG_{CN} é o número de sementes germinadas no controle negativo, R/H_A é o tamanho médio das raízes ou hipocótilos da amostra e R/H_{CN} é o tamanho médio das raízes ou hipocótilos do controle negativo.

4.3.4 Adsorção de fosfato em amostras reais de água

A adsorção do fosfato presente em águas naturais foi avaliada por meio de amostras classificadas como hipereutróficas ($> 0,211$ mg P L⁻¹) coletadas em agosto de 2020 em três diferentes açudes do Ceará (Gavião, Riachão e Pacoti). Para os ensaios foram utilizadas 10 mL de amostras *in natura* (amostra *in natura*) e filtradas com membrana de vidro com tamanho de poro de 0,45 µm para remover partículas e organismos como algas (amostra filtrada). Visando futura aplicação do sistema de adsorção em leito fixo, as amostras de água foram enriquecidas com 20 mg P-PO₄ L⁻¹ e adicionadas à 0,5g do LAF, o tempo de agitação foi de 10 minutos. Após, a mistura foi filtrada à vácuo, com membrana de nitrato de celulose de 0,45 µm e então, a concentração de P-PO₄³⁻ remanescente foi mensurada.

4.4 Ciclos de sorção/dessorção de fosfato com LAF

4.4.1 Ciclos de sorção/dessorção do fosfato no LAF em batelada

Para os ensaios de dessorção do fosfato adsorvido na LAF, foram adicionados 20 mL de determinada solução eluente: água milli-Q, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 ou $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2CO_3 (GUAYA et al., 2015; HERMASSI et al., 2017) à 0,5 g de LAF carregados com 20 (LAF-P20), 50 (LAF-P50) e 100 (LAF-P100) mg P-PO_4^{3-} L^{-1} , previamente secos em estufa. A mistura foi deixada sob agitação por um 24 horas em agitador mecânico à temperatura constante de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e rotação de 80 rpm. Em seguida, a mistura foi filtrada e a concentração de P-PO_4^{3-} dessorvida foi mensurada. A taxa de dessorção de fosfato foi determinada de acordo com a Equação 9, onde m_1 é a massa de P-PO_4^{3-} determinada no filtrado/g de resíduo e m_0 é a massa inicial de P-PO_4^{3-} /g de resíduo.

$$\text{Taxa de dessorção (TD, \%)} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (9)$$

Para avaliar a possibilidade de reutilização do LAF como adsorvente, foram utilizados 0,5 g do LAF-P50 e LAF-P100 após três procedimentos de dessorção seguidas com Na_2CO_3 . Então, com o material seco em estufa por 1h à 100°C , seguiu-se com o procedimento de adsorção padrão deste estudo, sendo realizado seguidos ensaios de remoção de fosfato utilizando a mesma amostra.

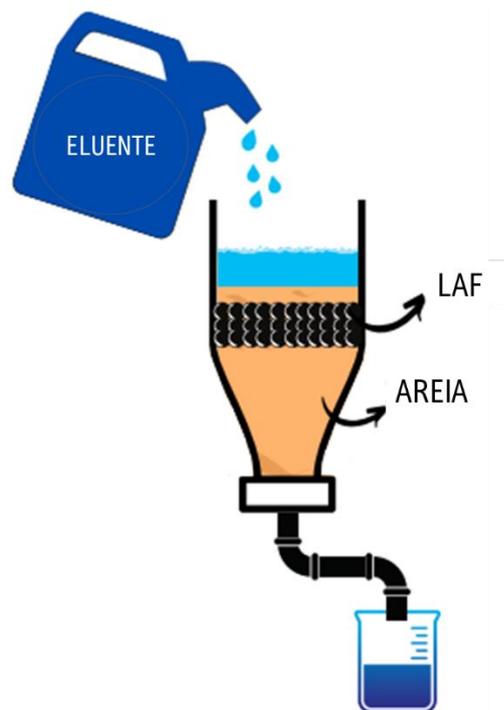
4.4.2 Dessorção do fosfato em colunas de percolação preenchidas com areia lavada

Os ensaios de dessorção de fosfato em colunas de percolação foi baseada na metodologia descrita por Broschat e Moore (2007) (BROSCHAT; MOORE, 2007). Foram utilizadas colunas adaptadas de garrafa de politereftalato de etileno de 500 mL com 20,5 cm de

comprimento por 6,5 cm de diâmetro (500 mL), montadas como mostrado na Figura 11. As colunas foram preenchidas com 11 cm de areia (aproximadamente 327 g) previamente lavada com HCl 10 % para eliminação da matéria orgânica, sendo adicionados em 2,5 cm da superfície da areia 2,5 g do LAF (controle), LAF-P50 ou LAF-P100.

Inicialmente, a areia foi umedecida com 200 mL de água milli-Q, sendo essa primeira eluição descartada, deixando o sistema em repouso por 24 horas. Nos três dias seguintes as colunas foram eluidas com 50 mL de solução $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ diariamente e os eluentes foram recolhidos em frascos de tubos de Falcon de 50 mL e então, as amostras foram analisadas quanto ao teor de P-PO_4^{3-} . E a taxa de dessorção de fosfato foi determinada de acordo com a Equação 9.

Figura 11 – Representação geral do layout da coluna de percolação



Fonte: Elaborado pela autora.

4.4.3 Avaliação de macro e micronutrientes biodisponíveis

A extração dos macros e micronutrientes biodisponíveis foi realizada homogeneizando 1g de amostra (LAF ou LAF-P100) e 100 mL de ácido cítrico 2% m/v agitando por 30 minutos a 30 rpm, seguindo procedimentos definidos no Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos (BRASIL, 2017). Os analitos foram analisados por ICP-OES (Perkin Elmer, Modelo Optima 7000 DV, EUA), os LQs estão apresentados na Tabela 1. O ácido cítrico é geralmente liberado pelas raízes das plantas e ocorre em alta concentração na rizosfera, por isso é usado para simular o ambiente solo/raiz (SONG; HUANG, 1988).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos resíduos da indústria siderúrgica potencialmente adsorventes de fosfato

O RK é um pó, de cor marrom-claro e com alguns pontos metálicos. A LAF é uma lama seca (34,61% de água) de cor preta, onde após secagem, em estufa à 100 °C por 1 hora, é obtido um pó de coloração cinza-escuro, sendo utilizado nos estudos subsequentes nesta forma.

5.1.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho

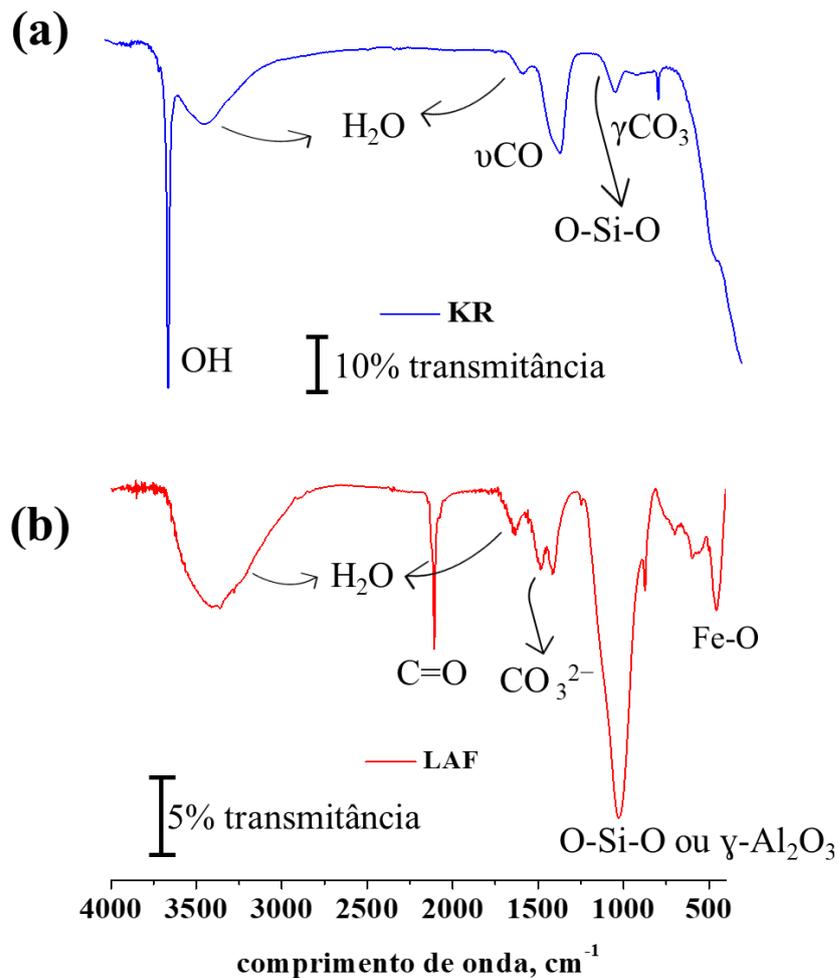
Para RK (Figura 12a), a banda de absorção observada em 3.644 cm^{-1} é atribuída ao alongamento da ligação O–H livre, resultante da hidratação da cal ($\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$) comumente adicionada aos processos de dessulfuração na produção do aço. As bandas em 3.435 e 1.640 cm^{-1} são atribuídas à $\nu_s\text{OH}$ e $\delta_s\text{OH}$, respectivamente, demonstrando a presença de moléculas de H_2O (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 2005). Absorções características de calcita, νCO e γCO_3 , são observadas em 1.433 e 874 cm^{-1} , respectivamente (BESSLER; RODRIGUES, 2008), o γCO_3 observado também pode ser correlacionado à presença de íons CO_3^{2-} do processo de dessulfuração do ferro-gusa líquido. Além disso, uma pequena banda em 1.118 cm^{-1} é atribuída ao alongamento assimétrico do oxigênio no grupo O–Si–O, sugerindo a presença de sílica/silicatos (ESSID et al., 2019).

Conforme observado para RK, o espectro de FTIR da LAF (Figura 12b) exhibe, também, as bandas em 3.409 e 1.633 cm^{-1} associadas à molécula de água e absorções em 1.413 e 874 cm^{-1} correspondentes à calcita. A banda em 2.107 cm^{-1} é atribuída ao grupo C=O de compostos resultantes da queima do coque e/ou do polímero adicionado no processo de floculação para formação de lodo (DAS et al., 2007; VIEIRA et al., 2007). Além disso, o espectro da LAF revela uma absorção relacionada ao grupo O–Si–O ou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em 1.027 cm^{-1} .

As bandas em 455 e 637 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento Fe-O, indicando a presença de óxido de ferro (WLADIMIRSKY et al., 2009).

Figura 12 – Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos resíduos: (a) RK e

(b) LAF



Fonte: Elaborado pela autora.

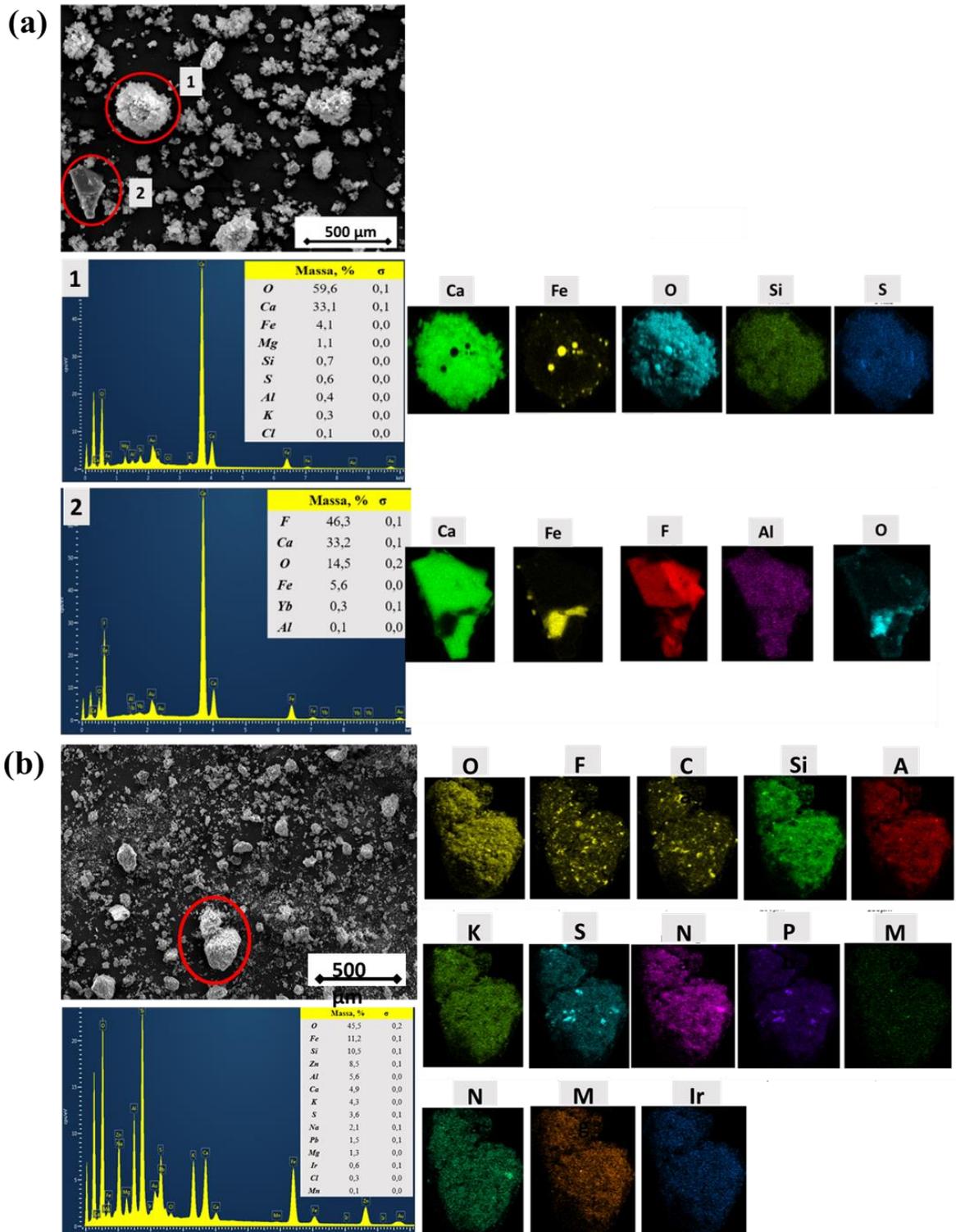
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão de energia

As imagens obtidas por MEV para RK e LAF estão apresentadas na Figuras 13, respectivamente. Ambas as amostras mostram claramente alta polidispersidade e morfologia

irregular. A análise EDX para RK (Figura 13a) revela a presença de oxigênio (59,6%), cálcio (33,1%) e flúor (46,3%). O aparecimento dos picos de Ca e F no espectro é atribuído ao processo de dessulfuração em que uma mistura de CaO (agente redutor) e CaF₂ (agente de fluxo) são frequentemente usados para reduzir o enxofre presente no ferro-gusa a sulfeto (SCHRAMA et al., 2020). Observa-se, também, a dispersão dos elementos no material (Figura 13a), em que o Ca e o Fe, não se encontram no mesmo espaço, tanto no RK-1 quanto no RK- 2, mostrando a formação de uma crosta sobre o ferro gusa (CaS, 2CaO·SO₂, 3CaO·SO₂, 3CaO·Al₂O₃).

O EDX obtido para LAF (Figura 13b) mostra uma maior variedade de elementos quando comparado à amostra RK, com oxigênio (45,5%) sendo o mais abundante, seguido por Fe (11,2%) e Si (10,5%). Assim, é perceptível a diversidade de elementos presente nas matérias-primas de fabricação do aço, como o carvão mineral e os minérios de ferro. O carbono foi excluído da aquisição de dados EDX porque as análises foram realizadas usando fitas de carbono como suporte.

Figura 13 – Micrografia e espectroscopia de energia dispersiva de raios X para (a) RK e
(b) LAF

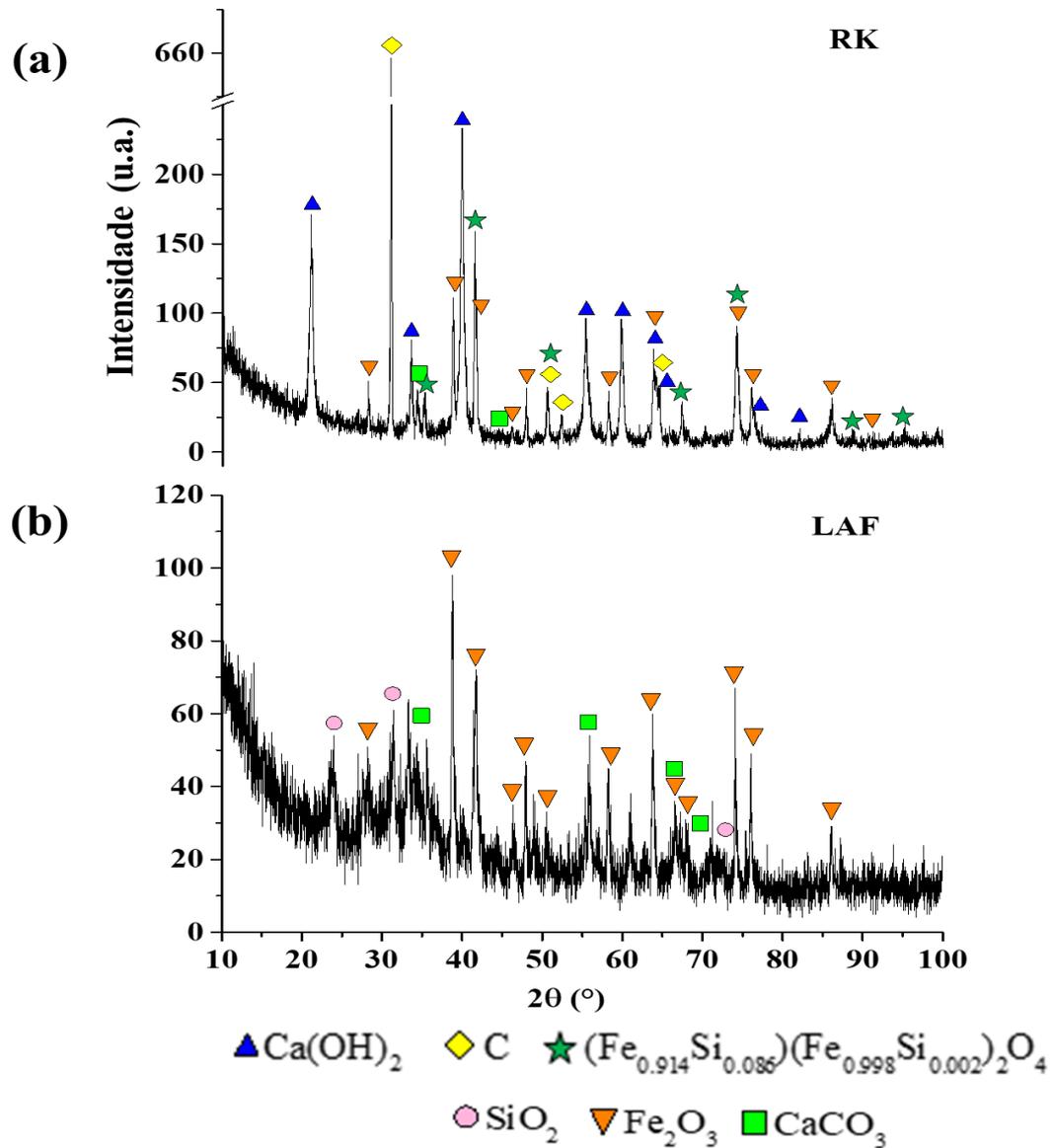


Fonte: Elaborado pela autora.

5.1.3 Difração de raios X

Os picos de DRX observados para RK (Fig. 15a) são atribuídos à presença de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2 , ICSD 064951), carbono (C, código de referência 00-026-1080), hematita (Fe_2O_3 , ICSD 201097), óxido de silício de ferro ($(\text{Fe}_{0,914}\text{Si}_{0,086})(\text{Fe}_{0,998}\text{Si}_{0,002})_2\text{O}_4$, ICSD 087458) e calcita (CaCO_3 , ICSD 200725). O perfil de DRX corrobora a análise FTIR, confirmando a formação de Ca(OH)_2 a partir da etapa de dessulfuração, e a presença de CaCO_3 e um óxido de silício sugerido por absorções de calcita (1433 e 874 cm^{-1}) e O–Si–O (1118 cm^{-1}), respectivamente. Além disso, para LAF (Fig. 15b), hematita (Fe_2O_3 , ICSD 201097), sílica (SiO_2 , ICSD 200725) e calcita (CaCO_3 , código de referência 01-086-2343) foram identificados, apoiando as atribuições feitas no espectro FTIR. O alto ruído está correlacionado com a presença de sílica amorfa e coque (VIEIRA et al., 2007).

Figura 14 – Difratoformas de raios X obtidos para (a) RK e (b) LAF



Fonte: Elaborado pela autora.

5.1.4 Adsorção/Dessorção de N_2

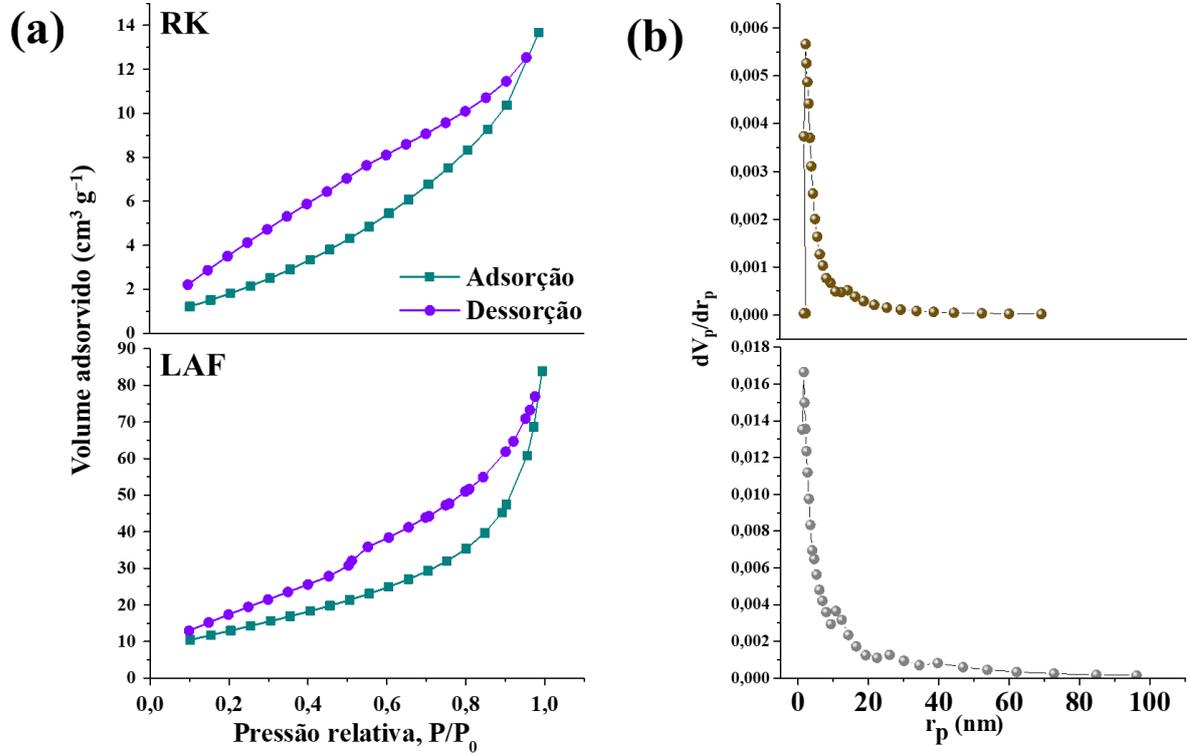
As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para ambas as amostras de resíduos siderúrgico mostraram isotermas do tipo IV(a) e perfis de histerese do tipo V (Figura 16a) indicando que os adsorventes são mesoporosos, com poros mais complexos nas quais os efeitos de rede são importantes (THOMMES et al., 2015). Os valores de área superficial específica (ASE), volume de poro e diâmetro médio de poro são apresentados na Tabela 6. Apesar da

baixa ASE observado para a amostra LAF ($48,70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), esse valor está próximo aos obtidos para outros adsorventes derivados de resíduos que passaram por pré-tratamento, como cinzas volantes.

Pengthamkeerati *et al.* (2008) foi capaz de aumentar a área superficial das partículas das cinzas volantes de $3,39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $61,84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ após tratamento com ácido (PENGTHAMKEERATI; SATAPANAJARU; CHULARUENGOAKSORN, 2008). Por outro lado, Xie *et al.* (2014) sintetizou zeólita a partir de cinzas volantes aumentando a área de superfície de apenas 1,1 para $28,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (XIE et al., 2014), enquanto Zhang *et al.* (2017) produziram zeólita ativada com HCl a partir de cinzas volantes com área superficial de $64,52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (ZHANG et al., 2007).

A distribuição de tamanho de poro calculada usando o método BJH (Figura 16b) mostra que ambos os sólidos têm tamanhos de poro em uma faixa estreita, em que LAF tem um valor médio de diâmetro de poro (10,03 nm) maior do que RK (8,01 nm) e o volume de poro da LAF ($0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) é seis vezes maior do que o determinado para RK ($0,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Figura 15 – (a) Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para RK e LAF e (b) correspondente distribuição do tamanho dos poros



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 6 – Propriedades texturais dos resíduos adsorvente RK e LAF

Resíduo	Área Superficial Específica* (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros** (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros** (nm)
RK	10,56	0,02	8,01
LAF	48,70	0,12	10,03

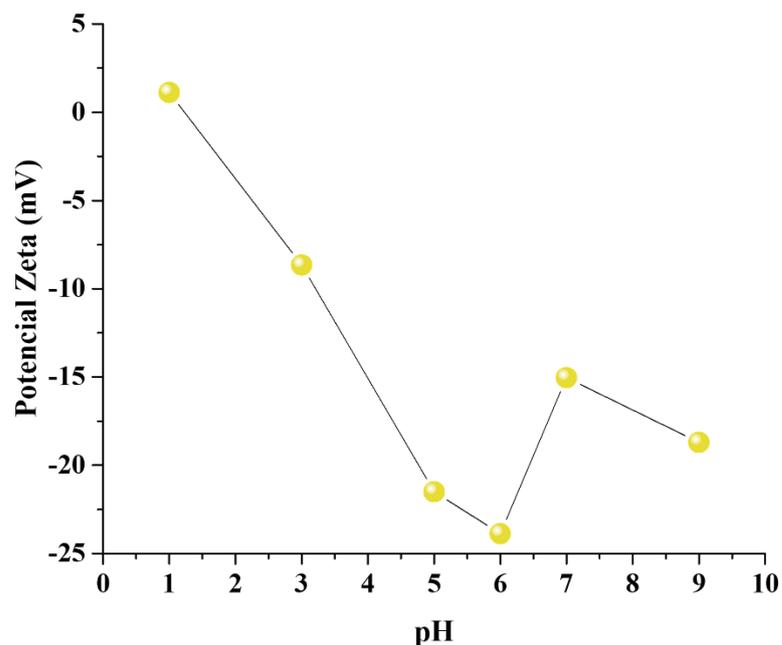
*Calculado por BET. **Calculado por BJH.

Fonte: Elaborado pela autora.

5.1.5 Medidas de potencial zeta

O potencial Zeta pode ser afetado pelas propriedades do material e, também pela natureza da solução, como pH. Os valores de potencial encontrados para a suspensões de LAF em diversos pHs estão expostos na Figura 17. Foi verificado que o material em suspensão apresenta potencial igual a 0 no pH 1,2, diminuindo à medida que aumenta o pH. Esse resultado pode ser devido à composição do resíduo que contém calcita, quartzo e poliacrilamida, que possui potencial zeta negativo, enquanto para hematita é positivo (AL MAHROUQI; VINOGRADOV; JACKSON, 2017; GUO et al., 2018; LIANG et al., 2017; QUAST, 2016). Assim, portanto, a superfície do resíduo em valores de pH próximos da neutralidade estaria carregado negativamente diminuindo assim, o poder de troca aniônica para o fosfato. O RK não foi submetido a esta análise, pois quando disperso em água, ele eleva muito o pH do meio.

Figura 16 – Potencial em suspensão da LAF com variação de pH



Fonte: Elaborado pela autora.

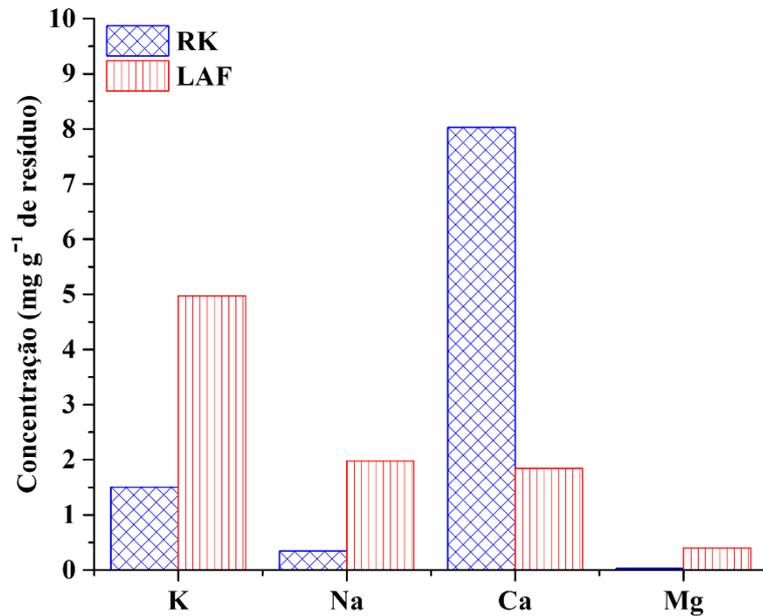
5.2 Estudo da adsorção de fosfato em amostras sintéticas

5.2.1 Remoção de fosfato utilizando os resíduos da indústria siderúrgica como adsorventes

Antes dos ensaios de adsorção, foi feita a avaliação de espécies lixiviadas dos adsorventes, com o objetivo de detectar espécies metálicas, principalmente Ca^{2+} , que é um dos mais importantes interferentes na adsorção de fosfato, pois pode formar estruturas não detectadas pelo método colorimétrico (4500-P) utilizado neste trabalho, que quantifica apenas fosfatos livres (BAIRD; RICE; POSAVEC, 2017).

Nesse sentido, os primeiros experimentos foram realizados utilizando 0,5 g de RK ou LAF em água milli-Q a pH 6,0 sob agitação por 24 h para promover a lixiviação de metais alcalinos e alcalinos-terrosos seguido da análise por ICP-OES do licor de lixiviação (Figura 17). Para ambos os adsorventes, as principais espécies liberadas detectadas foram Ca^{2+} , K^+ e Na^+ , com K^+ e Ca^{2+} sendo predominantes em LAF e RK, respectivamente. Uma baixa quantidade de Mg^{2+} em solução também foi observada para ambos os materiais. A influência dessas espécies lixiviadas na adsorção de fosfato foi avaliada por testes de adsorção realizados com o licor de lixiviação, onde foi adicionada uma solução de fosfato para produzir uma concentração de 20 $\text{mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$.

Figura 17 – Metais alcalinos e alcalinos-terrosos lixiviados dos resíduos siderúrgicos



Fonte: Elaborado pela autora.

Para a amostra LAF, praticamente nenhuma influência de espécies metálicas foi observada no processo de adsorção, uma vez que 89% do fosfato pôde ser recuperado do licor de lixiviação. Este resultado sugere que 11% da quantidade total do fosfato adicionado está coordenado com os íons lixiviados, sendo, portanto, não detectável pelo método colorimétrico (4500-P) (BAIRD; RICE; POSAVEC, 2017). Em outras palavras, aproximadamente 90% do fosfato presente na solução pode ser removido com eficácia usando LAF. Por outro lado, apenas 3% do fosfato foi recuperado do licor da amostra RK. Tal resultado está relacionado à grande quantidade de íons Ca^{2+} (cerca de 400 mg L^{-1}) lixiviados do RK. No entanto, o espectro FTIR de RK obtido após os ensaios de adsorção apresentou uma banda de 874 cm^{-1} tipicamente atribuída a P-OH (Filho et al., 2013) e carbonato, o que significa que, mesmo na presença de grande quantidade de Ca^{2+} lixiviado, o fosfato pode ser adsorvido por RK (Figura 18a). Para ambos os adsorventes, os mapeamentos EDX mostram a presença de fósforo após os experimentos de adsorção (Figura 18b).

Para estabelecer as melhores condições de adsorção, experimentos adicionais foram realizados usando diferentes quantidades de adsorventes, ou seja, de 0,5, 0,05 e 0,005 g mantendo constante o volume (10 mL) da solução padrão de fosfato contendo 20 mg de P- $\text{PO}_4^{3-} \text{L}^{-1}$ e o tempo do processo (24 horas), essas condições foram baseadas em trabalhos na literatura que estudaram remoção de fosfato em meio aquoso (Guaya et al., 2015a; He et al., 2017; Xie et al., 2014).

Para a quantidade de 0,5 g, 99,4 e > 99,9% da remoção de fosfato foram calculados para LAF e RK, respectivamente. Diminuindo a massa dos adsorventes para 0,05 e 0,005 g, foram calculadas as porcentagens de remoção de fosfato de 81,9 e 10,9% para LAF e 99,5 e 86,4% para RK, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 7.

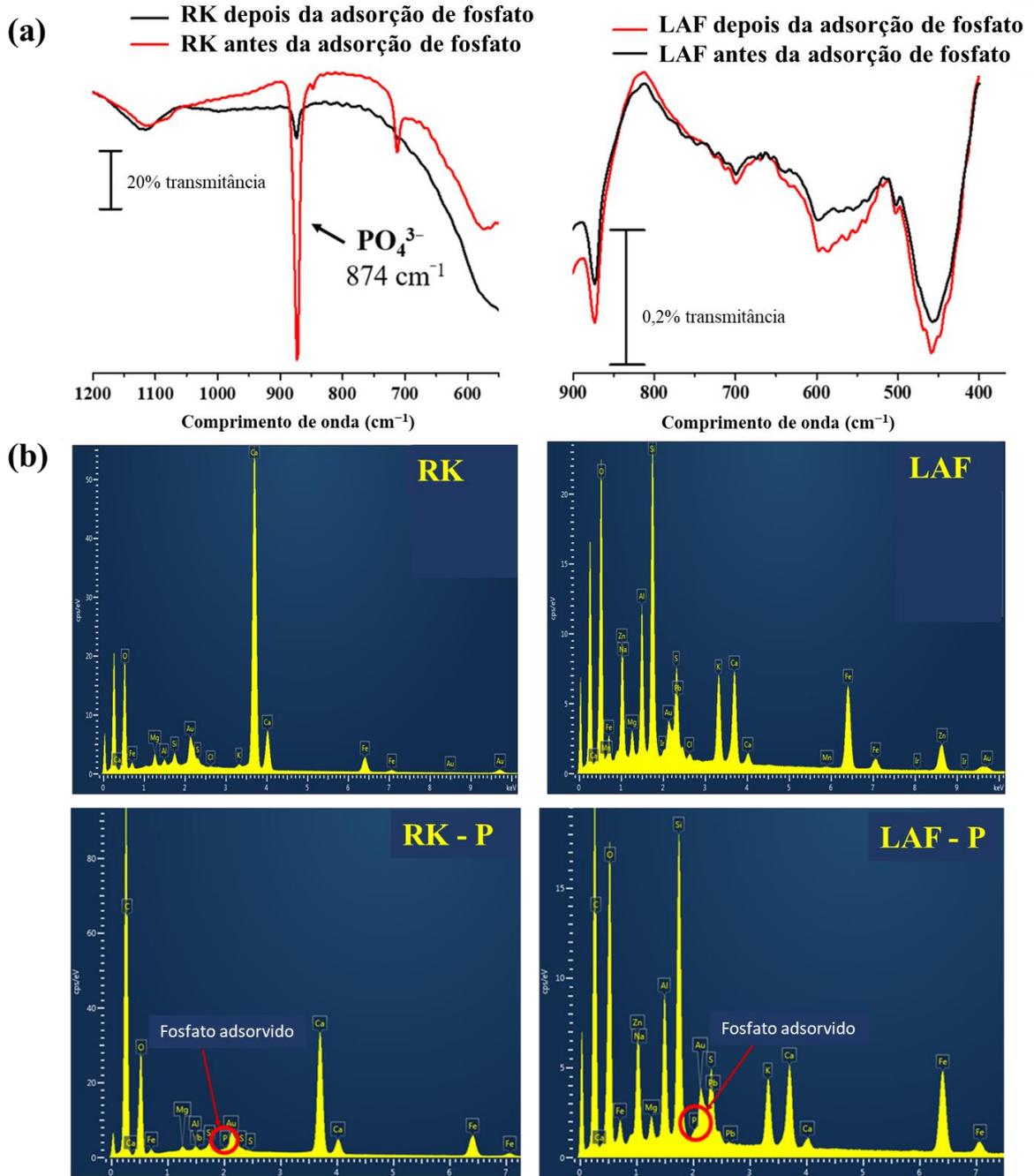
Tabela 7 – Otimização da massa do adsorvente (condições: concentração inicial de 20 mg P- $\text{PO}_4^{3-} \text{L}^{-1}$, tempo de contato foi 24 h à 25 °C.

Massa do adsorvente (g)	Remoção de PO_4^{3-} (%) / Q_t (mg g^{-1})	
	RK	LAF
0,5	> 99,9/ -	99,53/ 0,46
0,05	99,45/ 2,84	81,91/ 3,83
0,005	86,39/ 2,96	10,93/ 5,14

Fonte: Elaborado pela autora.

Considerando os resultados acima, 0,05 g de KR e 0,5 g de LAF foram estabelecidos como quantidades ótimas para a remoção de fosfato neste trabalho. Vale ressaltar que, embora nenhuma mudança de pH tenha sido observada ao misturar a solução padrão de fosfato com LAF (pH 6,0), uma variação repentina de 6 para 14 foi observada com a adição de RK, esse comportamento é atribuído ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente na amostra.

Figura 18 – (a) FTIR e (b) EDX dos resíduos antes e depois do processo de adsorção do fosfato para RK e LAF

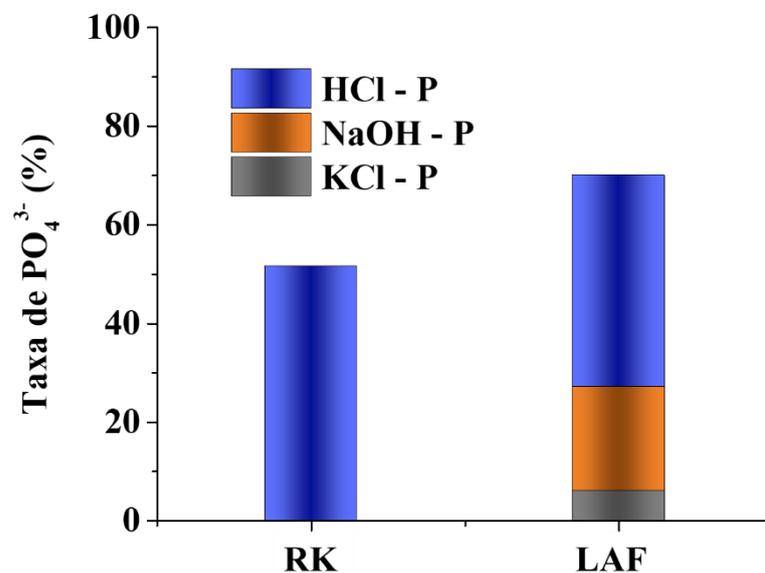


Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.2 Especificação do fosfato adsorvido pelo RK e LAF

O objetivo deste estudo foi avaliar as possíveis formas pelas quais o fosfato é removido da solução, ou seja, propor um mecanismo de remoção de fosfato pelos adsorventes RK e LAF. Para isso, a primeira etapa da especificação é a utilização de uma solução de KCl, que quantifica o fosfato facilmente trocável (KCl-P), associada a fósforo solúvel e reações de troca iônica na superfície (complexos lábeis). A segunda etapa, utilizando solução de NaOH (NaOH-P), revela o fosfato ligado a óxidos metálicos (complexos na esfera interna e externa). Na terceira etapa, a especificação HCl-P, está associada com a formação de Ca-fosfato (HERMASSI et al., 2016, 2017). Os resultados de extração do fósforo (PO_4^{3-}) estão disponíveis na Figura 19.

Figura 19 – Extração sequencial para especificação do fósforo (PO_4^{3-}) adsorvido no RK e LAF

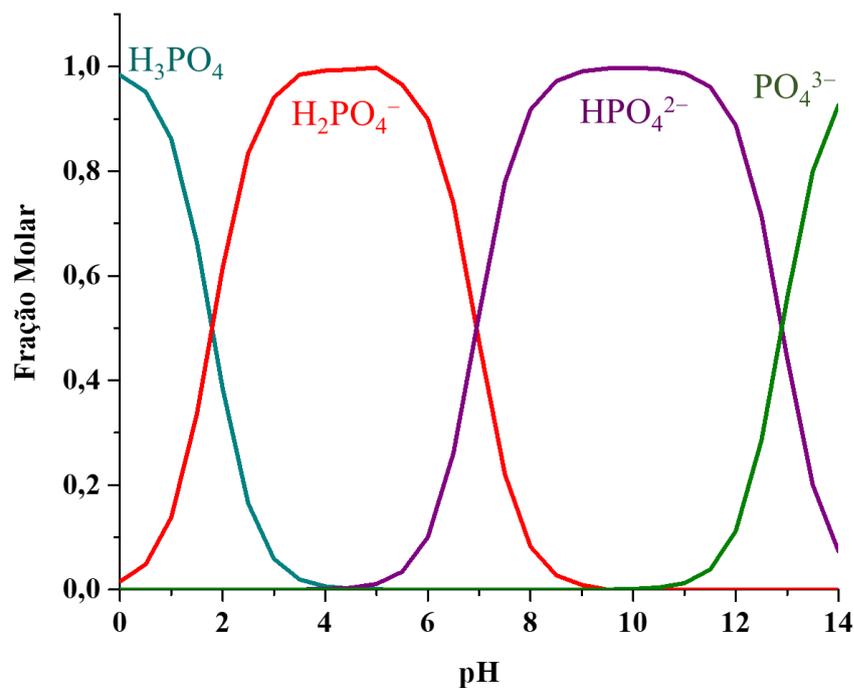


Fonte: Elaborado pela autora.

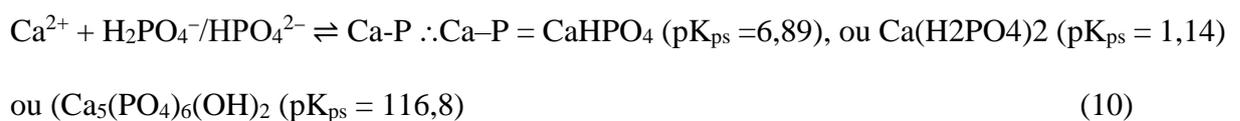
Para a LAF, os mecanismos de adsorção do fosfato podem estar envolvidos em pelo menos três tipos de processo, já que apresentou contribuição para KCl-P, NaOH-P e Ca-P: I) formação de complexos lábeis (Etapa 1); II) complexação superficial com óxidos de ferro

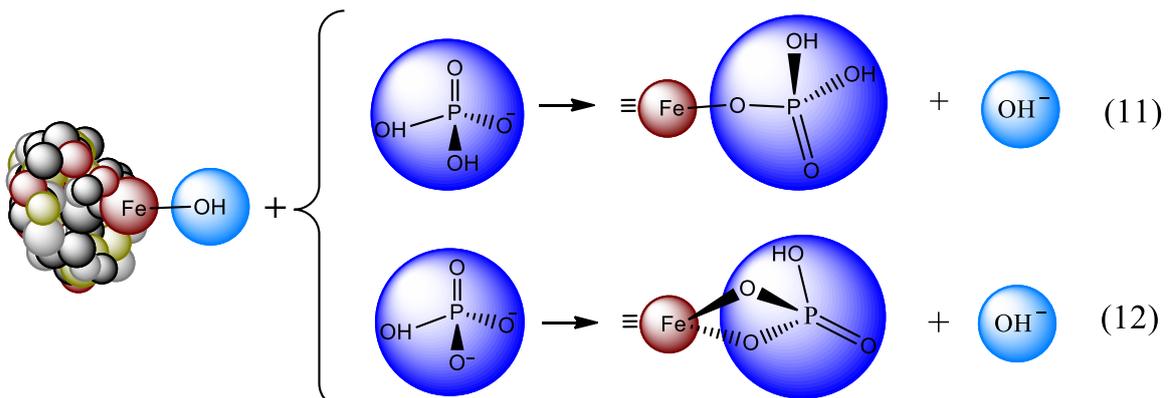
(Etapa 2) e III) formação de minerais Ca-P (Etapa 3). Os óxidos metálicos presentes nos adsorventes, principalmente Fe_2O_3 , estão envolvidos nos processos de complexação com as espécies de fosfato, H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} (pH 6 - 7, Figura 20) (LEE et al., 2019), que também estão envolvidas na formação de minerais Ca-P (Equação 10). A complexação da superfície provavelmente ocorre através da troca de ligantes nas formas mono e bidentada (CHEN et al., 2006; GUAYA et al., 2016; HERMASSI et al., 2016, 2017; LI et al., 2016), como indicado nas Equações 11 e 12, respectivamente.

Figura 20 – Diagrama de distribuição de espécies de fosfato de acordo com o pH

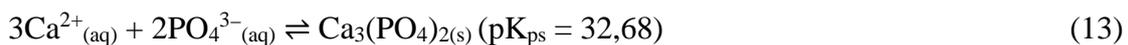


Fonte: Elaborado pela autora.





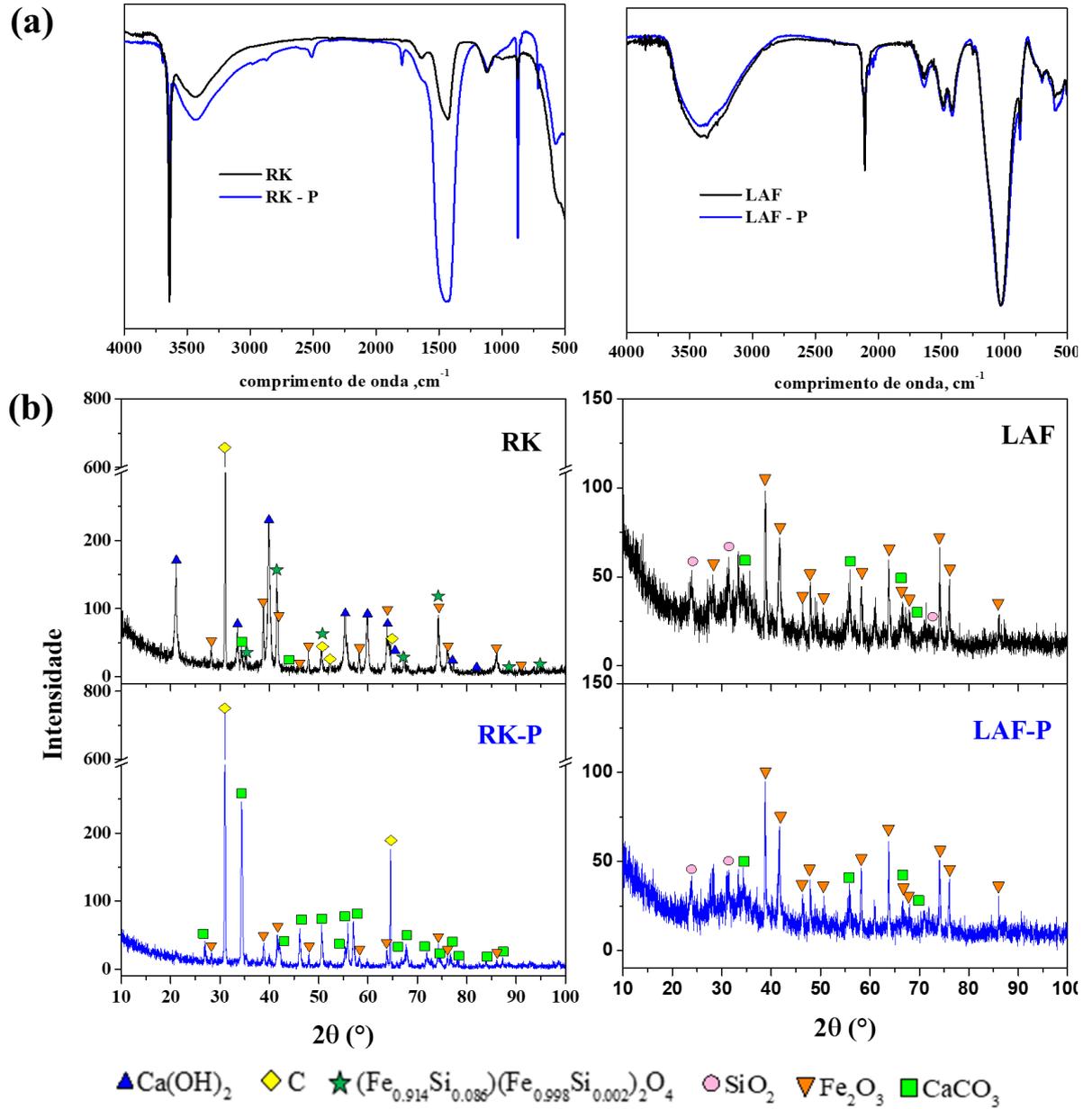
Para o RK, o mecanismo sugerido está relacionado basicamente à formação de Ca-P, desde que não houve espécies quantificadas pelas etapas 1 e 2 do processo de especiação. Como a espécie de Ca presente no RK é o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, como verificado por DRX (Figura 14a), a dispersão do RK em meio aquoso eleva o pH para 14 devido à dissolução dessa substância para Ca^{2+} e OH^- . Ca^{2+} , por sua vez, reage com PO_4^{3-} (a principal espécie de fosfato neste meio, Figura 20) produzindo $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Equação 13) (HERMASSI et al., 2016, 2017).



A forte interação do Ca^{2+} com PO_4^{3-} , entretanto, torna o RK pouco atrativo para processos de dessorção de fosfato. Além disso, o material não demonstrou boa estabilidade após adsorção, conforme revelado pelos resultados de FTIR e DRX (Figura 22). Para esta amostra, os espectros de FTIR (Figura 22a) mostram uma diminuição na absorção de O-H (3644 cm^{-1}) com um aumento nas absorções características de calcita (1433 e 874 cm^{-1}) após a adsorção de fosfato. É importante destacar que, a banda em 874 cm^{-1} também pode ser atribuída ao fosfato adsorvido, possivelmente encoberto pela banda de absorção do carbonato. Além disso, modificações substanciais foram observadas no perfil de difração do RK após a adsorção, tais como, a fase de óxido de silício ferroso que não foi mais detectada, os picos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram

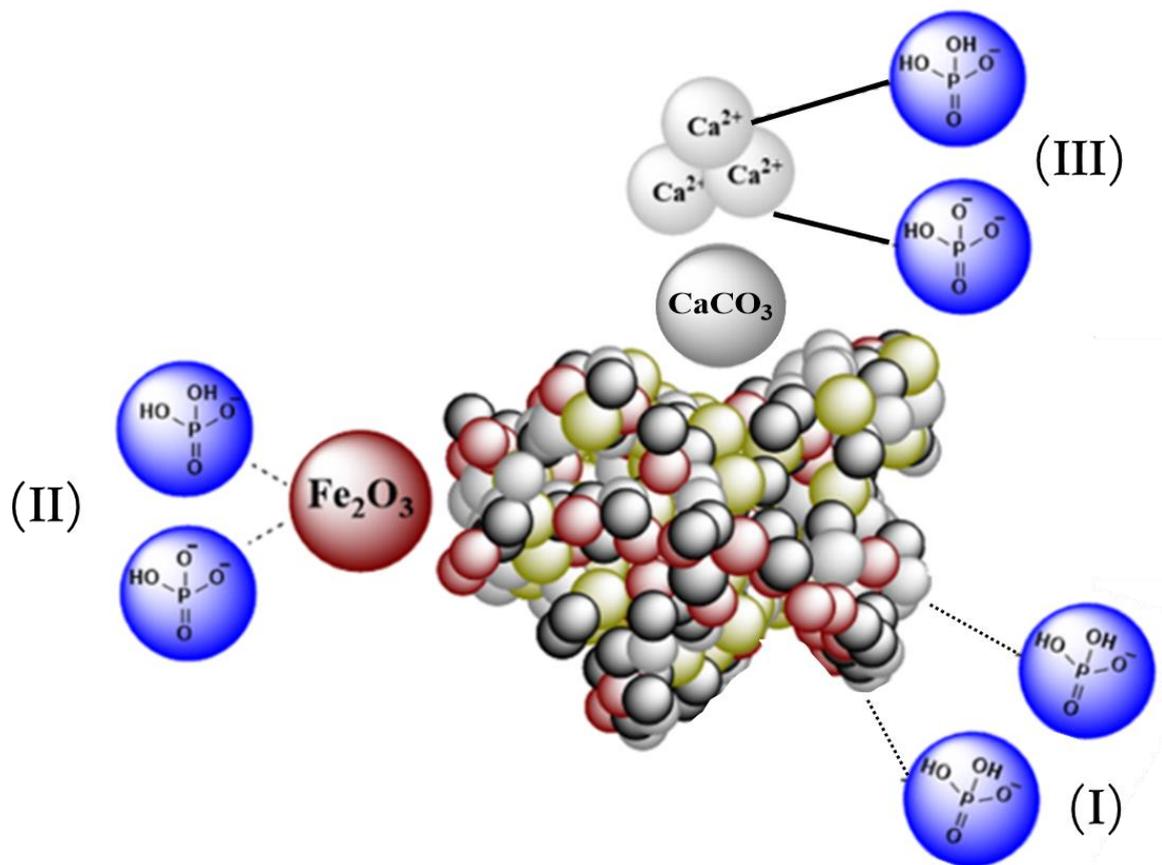
drasticamente reduzidos e os picos de calcita (CaCO_3) foram mais pronunciados, corroborando as observações do FTIR. Ambas as técnicas indicam a redução do teor de Ca(OH)_2 na amostra, o que pode estar relacionado à dissolução do composto em água, com consequente aumento da fase CaCO_3 , uma vez que o CaCO_3 pode ser facilmente formado a partir da reação entre Ca(OH)_2 e $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ (GU; BOUSFIELD; TRIPP, 2006). Por outro lado, a estabilidade da LAF é sugerida porque não foram observadas mudanças significativas na estrutura após os experimentos de adsorção. Esses resultados demonstram que o RK não é viável para fins práticos quando se trata do reaproveitamento do adsorvente. Assim, o resíduo LAF foi selecionado para os estudos posteriores, sendo que a Figura 23 apresenta o esquema resumido da remoção do fosfato por esse material.

Figura 21 – (a) Espectros de FTIR e (b) difratogramas de DRX obtidos para RK e LAF antes e depois do processo de adsorção de fosfato



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 22 – Esquema de remoção de fosfato pela LAF



Fonte: Elaborado pela autora.

5.3 Estudo de caso da aplicação do LAF para remoção de fosfato em meio aquoso

5.3.1 Efeito do pH na adsorção

A adsorção de fosfato usando a amostra LAF foi avaliada em diferentes valores de pH (5, 6, 7, 8 e 9) dando uma porcentagem média de remoção de fosfato de $99,0 \pm 0,04\%$.

Avaliando o diagrama de distribuição na Figura 20 pode-se observar que as espécies de fosfato predominantes nos valores de pH 2 a 6 e de 7 a 12 são H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , respectivamente. De acordo com a especiação estudada das espécies de fosfato, esses ânions interagem de forma semelhante com Fe_2O_3 e Ca^{2+} , presentes no LAF, justificando assim a

observação da não dependência da adsorção com relação ao pH do meio (Tabela 8). Demonstrando, a praticidade de aplicação da LAF em meios com diferentes pHs.

Tabela 8 – Remoção de fosfato de acordo com pH (condições: 0,5 g de LAF, concentração inicial de 20 mg P-PO₄³⁻ L⁻¹, pH 6,0 e o tempo de contato foi 24 h à 25 °C)

pH	% Remoção de PO ₄ ³⁻	Q _t (mg g ⁻¹)
5	99,03 ± 0,03	0,349
6	99,05 ± 0,13	0,346
7	98,96 ± 0,07	0,349
8	99,01 ± 0,00	0,349
9	99,08 ± 0,23	0,349

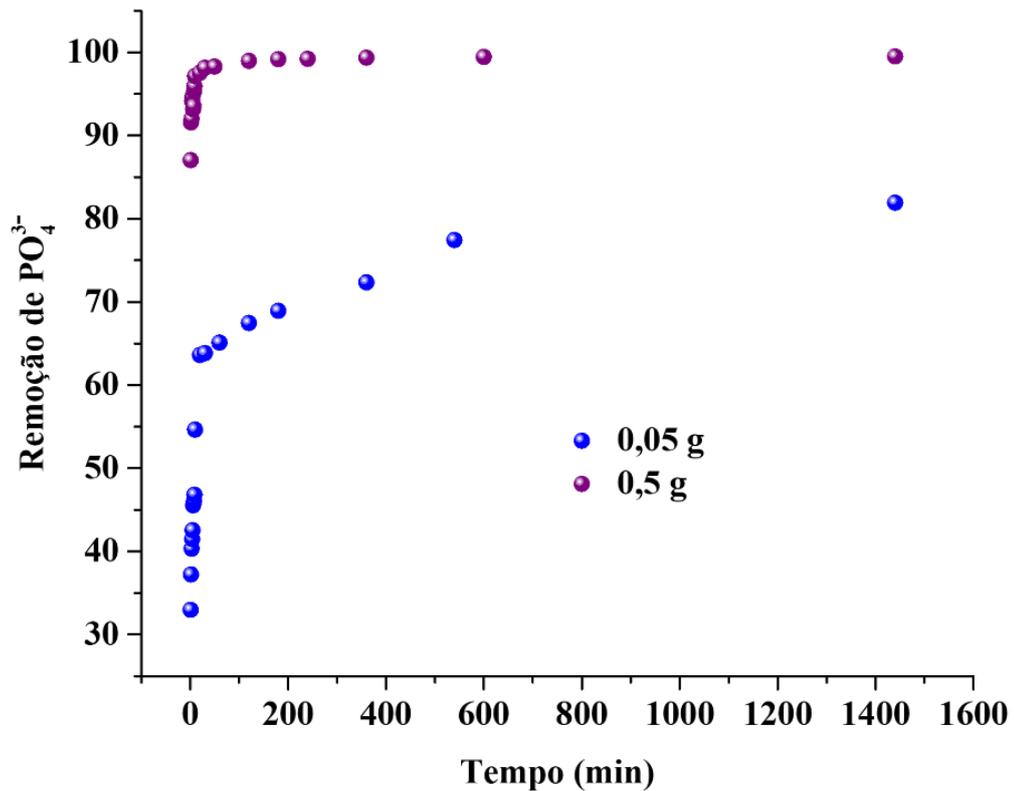
Fonte: Elaborado pela autora.

5.3.2 Cinética de adsorção

A Figura 24 apresenta o perfil de remoção de PO₄³⁻ pela LAF em diferentes intervalos de tempo e com dois valores de massa de adsorvente, 0,05 e 0,5 g.

Verifica-se que com apenas 1 minuto de contato, utilizando 0,5 g do adsorvente, alcançou-se 87% de remoção, sendo que com 10 minutos uma porcentagem aproximadamente 97%, valores muito mais expressivos do que utilizando 0,05g mesmo no ensaio de 24 horas. A adsorção de fosfato, portanto, para LAF utilizando 0,5 g apresenta uma cinética rápida, alcançando o equilíbrio em torno de 130 min. Logo, esse sistema pode ser utilizado num tempo de 10 minutos, otimizando o tempo gasto nas futuras aplicações.

Figura 23 – Cinética de adsorção de fosfato na LAF. Condições: 0,05 g e 0,5 g de LAF, concentração inicial de 20 mg P-PO₄³⁻ L⁻¹, pH 6,0 e o tempo de contato foi 24 horas à 25 °C.

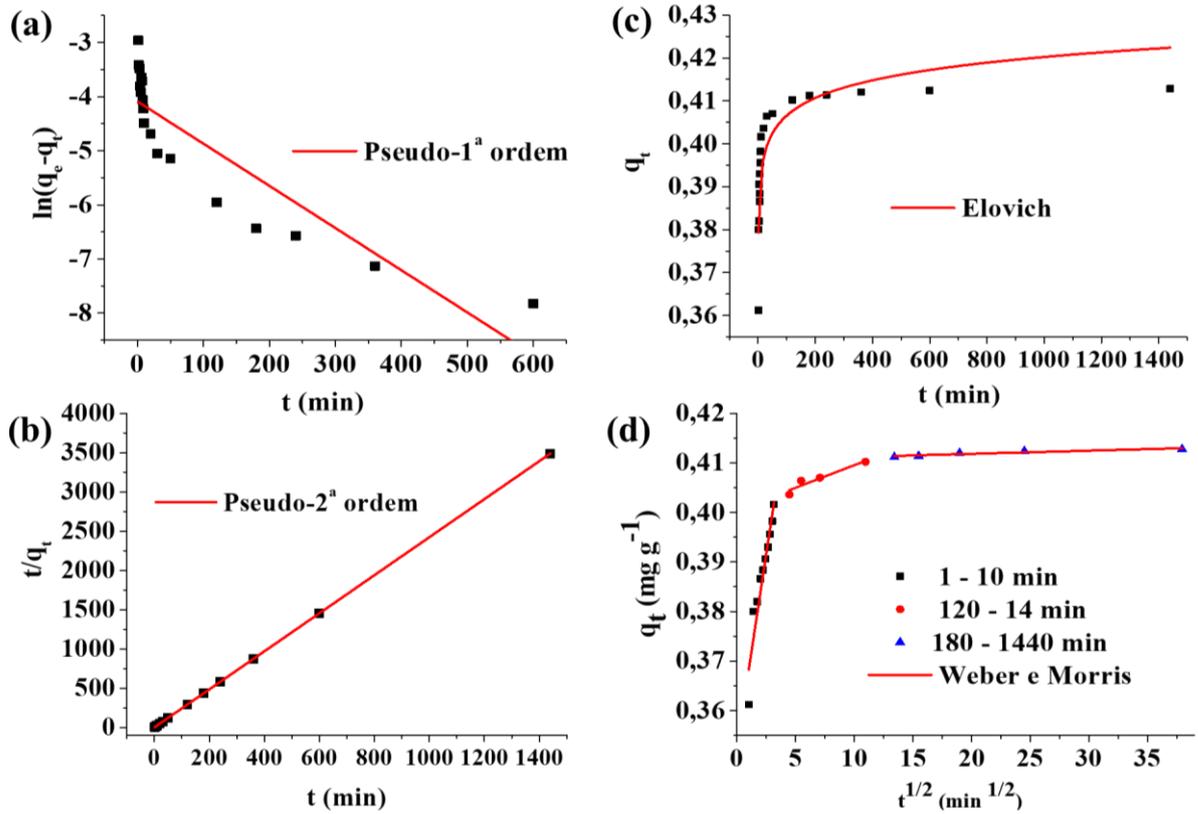


Fonte: Elaborado pela autora.

Os dados cinéticos da adsorção do fosfato na LAF utilizando 0,5 g foram avaliados aplicando-se os modelos de pseudo–primera ordem (LAGERGREN, 1898), pseudo–segunda ordem (HO; MCKAY, 1999), Elovich (LOW, 1960) e Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1964). As equações dos respectivos modelos estão apresentadas na Tabela 4. A Figura 25 apresenta as tentativas de ajuste das curvas cinéticas pelos modelos selecionados e a Tabela 9 compara os valores dos parâmetros obtidos pela aplicação de cada modelo.

Figura 24 – Cinética de adsorção de fosfato na LAF (condições: 500 mg de LAF, concentração inicial de fosfato 20 mg L⁻¹, pH 6,0 e o tempo de contato foi 24 horas à 25 °C):

(a) pseudo- 1^a ordem, (b) pseudo-2^a ordem, (c) modelo de Elovich e (d) Weber e Morris.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos para adsorção de fosfato na LAF utilizando os dados experimentais da Figura 25

Modelo	Tempo (minutos)	R ²	SSE*	Parâmetros	
Pseudo-1 ^a ordem	1 - 10	0,815	0,2818	k ₁ (min ⁻¹)	0,13
				q _e (mg g ⁻¹)	4,7×10 ⁻²
	1 - 1440	0,779	7,092	k ₁ (min ⁻¹)	7,79×10 ⁻³
				q _e (mg g ⁻¹)	1,67×10 ⁻²
Pseudo-2 ^a ordem	1 - 10	0,999	0,2555	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	15,58
				q _e (mg g ⁻¹)	0,40
	1 - 1440	1	5,685	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	5,58
				q _e (mg g ⁻¹)	0,41
Elovich	1 - 10	0,869	1,39×10 ⁻⁴	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	2,55
				β (mg g ⁻¹)	67,59
	1 - 1440	0,773	7,62×10 ⁻⁴	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	3,59×10 ²⁵
				β (mg g ⁻¹)	168,67
Weber e Morris	1 - 10	0,910	9,54×10 ⁻⁵	k _d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,016
				C (mg g ⁻¹)	0,35
	20 - 120	0,875	1,84×10 ⁻⁶	k _d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	9,09×10 ⁻⁴
				C (mg g ⁻¹)	0,40
	180 - 1440	0,948	3,15×10 ⁻⁸	k _d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	6,36×10 ⁻⁵
				C (mg g ⁻¹)	0,41

* Soma dos quadrados explicado.

Fonte: Elaborado pela autora.

Como pode ser observado na Tabela 9, o modelo de pseudo–segunda ordem forneceu o melhor ajuste dos resultados experimentais para descrever o processo de adsorção de fosfato na LAF, de acordo com os fatores de correlação (R^2), onde k_2 é $15,58 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e q_e é $0,40 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \text{ g}^{-1}$ para um tempo de contato de 10 minutos, indicando uma taxa de adsorção dependente da quantidade de fosfato adsorvido e em solução, ou seja, na condição de equilíbrio (AJMAL et al., 2018; HO; MCKAY, 1999).

Com relação aos modelos de pseudo–primeira ordem e Elovich, verificou-se que não há uma boa correlação ($R^2 < 0,99$), portanto, estes modelos se mostraram ineficazes para explicar os dados cinéticos obtidos neste estudo, conseqüentemente, a adsorção pode não ocorrer na forma de filme e foi descartado o processo de quimissorção, que são explicados por estes modelos, respectivamente.

Para obter percepções sobre o mecanismo de controle de taxa do processo de adsorção, o modelo de Weber e Morris foi aplicado aos dados experimentais (Figura 25d). Diferentes regiões lineares foram alcançadas ao longo do tempo, com a inclinação mais acentuada sendo observada nos primeiros 10 minutos, indicando uma rápida adsorção na superfície externa. Aumentando o tempo de adsorção, a curva torna-se plana apresentando duas regiões de estabilização distintas, relacionadas ao transporte intrapartícula. Esta observação está de acordo com o fato de que o gráfico mostrado na Figura 25d não passa pela origem demonstrando que outros fatores além da difusão estão afetando o processo de adsorção

Os coeficientes lineares (C) foram calculados como $0,35$, $0,40$ e $0,41 \text{ mg g}^{-1}$ para a primeira (1 - 10 min), segunda (20 - 120 min) e terceira (180 - 1440 min) regiões lineares, respectivamente, sugerindo uma contribuição da camada limite no processo de adsorção (WEBER; MORRIS, 1964). De acordo com estes resultados, a constante de difusão diminuiu fortemente de $1,6 \times 10^{-2}$ para $9,09 \times 10^{-4}$ e $6,36 \times 10^{-5} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$ para a primeira, segunda e terceira regiões, respectivamente. A diminuição dos valores da constante de difusão pode estar

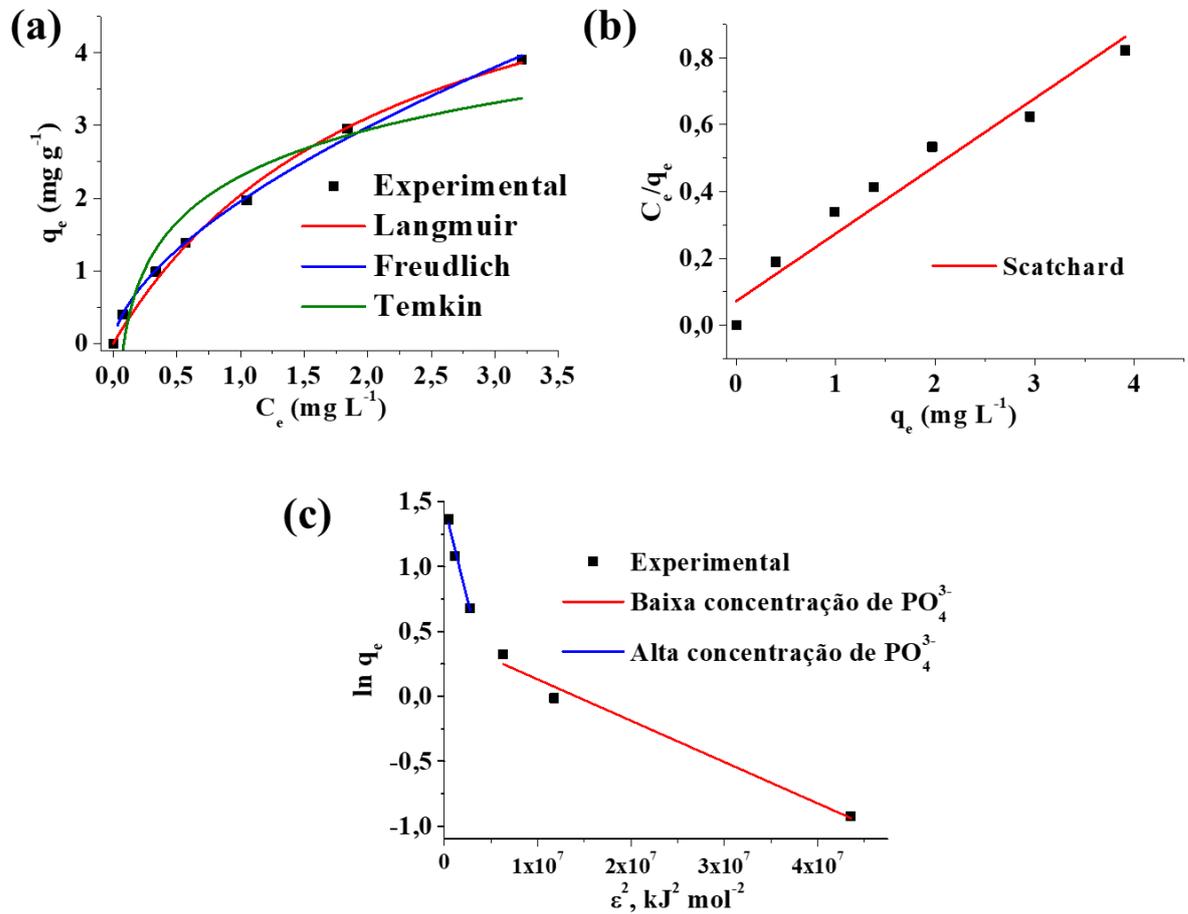
associada a um aumento na concentração de fosfato no interior dos poros, levando a um aumento na repulsão eletrostática e uma difusão mais lenta através do material, à medida que o adsorvente fica saturado de íons. Além disso, esse efeito também pode estar associado à queda na difusão de fosfato à medida que os poros se tornam menores (WANG et al., 2012).

Considerando que as constantes de difusão são fortemente afetadas durante o processo, ao invés da adsorção superficial, a difusão intrapartícula é considerada a etapa determinante para a cinética de adsorção de fosfato por LAF.

5.3.3 Equilíbrio de adsorção

Os modelos de Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Temkin (TEMKIN; PYZHEV, 1940), Scatchard (SCATCHARD, 1949) e Dubinin – Raduchkevich (DUBININ; RADUSHKEVICH, 1947), foram utilizados na avaliação dos dados experimentais de adsorção de fosfato na LAF, para verificar qual dessas descreveriam melhor o sistema estudado. Os modelos e suas respectivas equações estão dispostos na Tabela 5 e os resultados estão presentes na Figura 26 e Tabela 10, onde são apresentadas as isotermas de equilíbrio e seus parâmetros, respectivamente.

Figura 25 – Isotermas de adsorção de fosfato na LAF (condições: 500 mg de LAF, concentração inicial de fosfato 20 - 200 mg L⁻¹, pH 6,0 e o tempo de contato foi 24 h à 25 °C): (a) Langmuir, Freundlich, Temkin, (b) Scatchard, (c) Dubinin-Raduckevich



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 10 – Parâmetros dos modelos de isotermas para remoção de fosfato na LAF utilizando dados experimentais da Figura 26

Modelo	R ²	SSE*	Parâmetros	
Langmuir	0,994	0,0725	q _{max} (mg g ⁻¹)	6,48
			K _L (L mg ⁻¹)	0,46
			R _L	9,8×10 ⁻²
Freudlich	0,997	0,0209	K _F (mg ^{1-(1/n)} L ^{1/n} g ⁻¹)	1,96
			n	1,65
Temkin	0,923	0,919	k _T (L mg ⁻¹)	12,27
			B ₁ (kJ mol ⁻¹)	23,71
			b	104,54
Scatchard	0,946	0,0277	K (L mg ⁻¹)	0,35
			q _{max} (mg g ⁻¹)	0,20
Dubinin–			q _s (mg g ⁻¹)	1,57
Raduchkevich (baixa)	0,968	0,0133	β (kJ ² mol ⁻²)	3,2×10 ⁻⁸
			E (kJ mol ⁻¹)	3,965
Dubinin–			q _s (mg g ⁻¹)	4,32
Raduchkevich (alta)	0,974	0,0031	β (kJ ² mol ⁻²)	2,9×10 ⁻⁷
			E (kJ mol ⁻¹)	1,310

* Soma dos quadrados explicado.

Fonte: Elaborado pela autora.

Com base apenas no parâmetro R², não foi possível encontrar o melhor ajuste para os perfis das isotermas de adsorção. O critério de Akaike corrigido (CIAc, Equações 14 e 15) foi então aplicado para avaliar o modelo mais adequado. Os dados da Tabela 11 mostram que o

melhor ajuste foi obtido com o modelo de Langmuir. Este modelo assume que a adsorção ocorre em uma monocamada com um número definido e fixo de sítios, que são idênticos e equivalentes (FOO; HAMEED, 2010; LANGMUIR, 1918).

$$AIC = 2k - n \left[\ln \left(\frac{SSR}{n-k} \right) \right] \quad (14)$$

$$AIC_c = AIC + \left[\frac{2k(k+1)}{n-k-1} \right] \quad (15)$$

Onde k é o número de parâmetros no modelo, n é o número de pontos de dados e SSR é a soma residual dos quadrados.

Tabela 11 – O critério de informação de Akaike (CIA)

Model	SSR	<i>n</i>	<i>k</i>	AICc
Langmuir	0,07154	8	2	41,834
Freundlich	0,02087	6	2	39,534

Fonte: Elaborado pela autora.

A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) e o fator de separação (R_L) foram calculados a partir do modelo de Langmuir como 6,48 mg P-PO₄ g⁻¹ e 9,8x10⁻², respectivamente, indicando que a adsorção é favorável.

Considerando o modelo de Temkin ($R^2 = 0,923$), a constante relacionada ao calor de adsorção (B_1) é 23,71 KJ mol⁻¹. Para o modelo de Scatchard ($R^2 = 0,946$) temos que a máxima intensidade de adsorção (Q_0) é 0,20 mg g⁻¹, como a correlação não está próxima a 1, temos um desvio da linearidade, sugerindo que o adsorvente é heterogêneo, ou seja, há mais de um tipo de sítio de ligação (KAUR; KAUR; SINGH, 2019). Diferentes tipos de sítios já eram esperados, pois como foi verificado na etapa de especificação do fosfato carregado no adsorvente, há pelo mesmo três vias de adsorção de fosfato pela LAF, por meio dos complexos lábeis com óxido

de ferro e formação de minérios de Ca. Além dos resultados de EDX (Figura 13) e DRX (Figura 14b), que mostram a heterogeneidade do material.

O modelo Dubinin-Radushkevich foi usado para calcular a energia de adsorção em baixas e altas concentrações de fosfato (Figura 26c), com os valores calculados em $3,965 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($R^2 = 0,968$) e $1,310 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($R^2 = 0,974$), respectivamente, sugerindo uma adsorção física (FOO; HAMEED, 2010).

A Tabela 12 apresenta uma comparação entre os valores de q_{max} obtidos neste estudo com outros relatados na literatura. LAF exibiu capacidade de adsorção de fosfato significativo, com q_{max} maior do que alguns materiais modificados e/ou sintetizados. Considerando que a interação adsorvente-adsorbato é intensificada à medida que n se aproxima de 10 (WEBER; MCGINLEY; KATZ, 1992), pode-se assumir que a LAF ($n = 1,65$) apresenta maior tendência de adsorção em relação a materiais com $q_{\text{max}} > 20 \text{ mg PO}_4^{3-} \text{ g}^{-1}$ (Tabela 12). Diante disto, destaca-se a utilização da LAF de forma direta para a adsorção de fosfato, com resultados comparáveis ou até superiores aos materiais que foram transformados, apresentados na Tabela 12, obtendo a valoração direta do resíduo siderúrgico.

Tabela 12 – Comparação da capacidade de adsorção de fosfato entre LAF e alguns outros adsorventes

Material	q_{max} (mg PO ₄ ³⁻ g ⁻¹)	n^*	Referência
Zeólita de cinzas volantes@Ca	192	0,33	(HERMASSI et al., 2016)
Zeólita de cinzas volantes@La	71,9	-	(XIE et al., 2014)
Zeólita de cinzas volantes@Na	55,9	0,73	(HERMASSI et al., 2016)
Cinzas volantes (de Los Barrios)	38,8	0,19	(HERMASSI et al., 2017)
Cinzas volantes (de Teruel)	23,7	0,24	(HERMASSI et al., 2017)
Lama de Alto-forno (LAF)	19,9	1,65	Este trabalho
Escória de forno de oxigênio básico	11,4	-	(HAN et al., 2015)
Esferas Mesoporosas@Fe/Al	8,2	-	(SOUSA et al., 2012)
Zeólita Natural@Al	7,0	3,12	(GUAYA et al., 2015)
Zeólita de cinzas volantes (Na ₆ Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂ ·12H ₂ O)	6,1	-	(XIE et al., 2014)
Zeólita - NaOH@La	6,6	3,84	(HE et al., 2016)
Zeólita Natural@Fe	3,4	0,25	(GUAYA et al., 2016)
Zeólita@CaCO ₃	3,1	-	(ZHOU et al., 2015)
Zeólita Natural	0,6	2,13	(GUAYA et al., 2016)

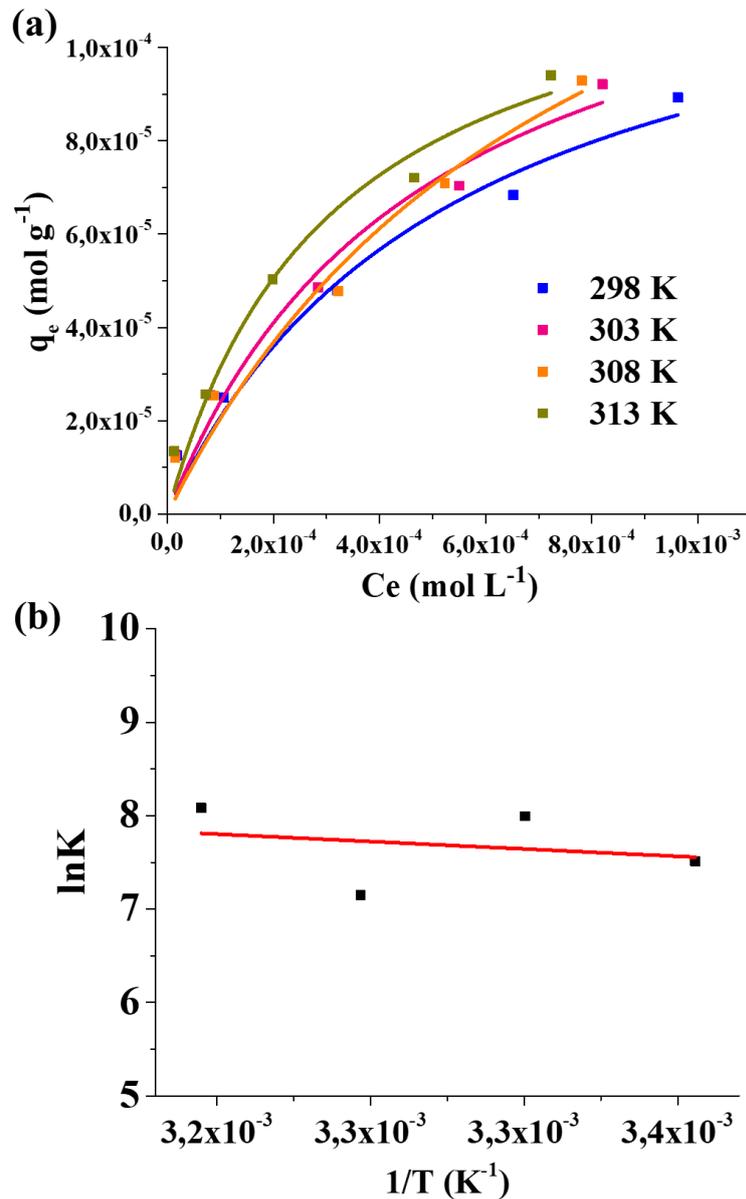
Fonte: Elaborado pela autora.

5.3.4 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção foram calculados a 25, 30, 35 e 40 °C usando as Equações 5 e 6 e os resultados são apresentados na Figura 27.

Conseqüentemente, um processo espontâneo foi encontrado conforme indicado pelo valor positivo de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ ($0,107 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e valores negativos crescentes de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (de -18, -20, -18 e -21 kJ mol^{-1} para 298, 303, 308 e 313K, respectivamente). Além disso, a magnitude de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ ($-13,19 \text{ kJ mol}^{-1}$) indica que a remoção de fosfato ocorre principalmente pelo processo de fisissorção concordando com a energia de adsorção calculada ($3,96 \text{ kJ mol}^{-1}$, Tabela 10) pelo modelo Dubinin-Radushkevich (FOO; HAMEED, 2010; HU; ZHANG, 2019).

Figura 26 – (a) Isotermas de Langmuir de adsorção de fosfato em LAF em diferentes temperaturas e (b) correspondente gráfico de Van't Hoff. Condições: 0,5 g de LAF, concentração inicial de $20 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$, pH 6 e tempo de contato de 10 minutos

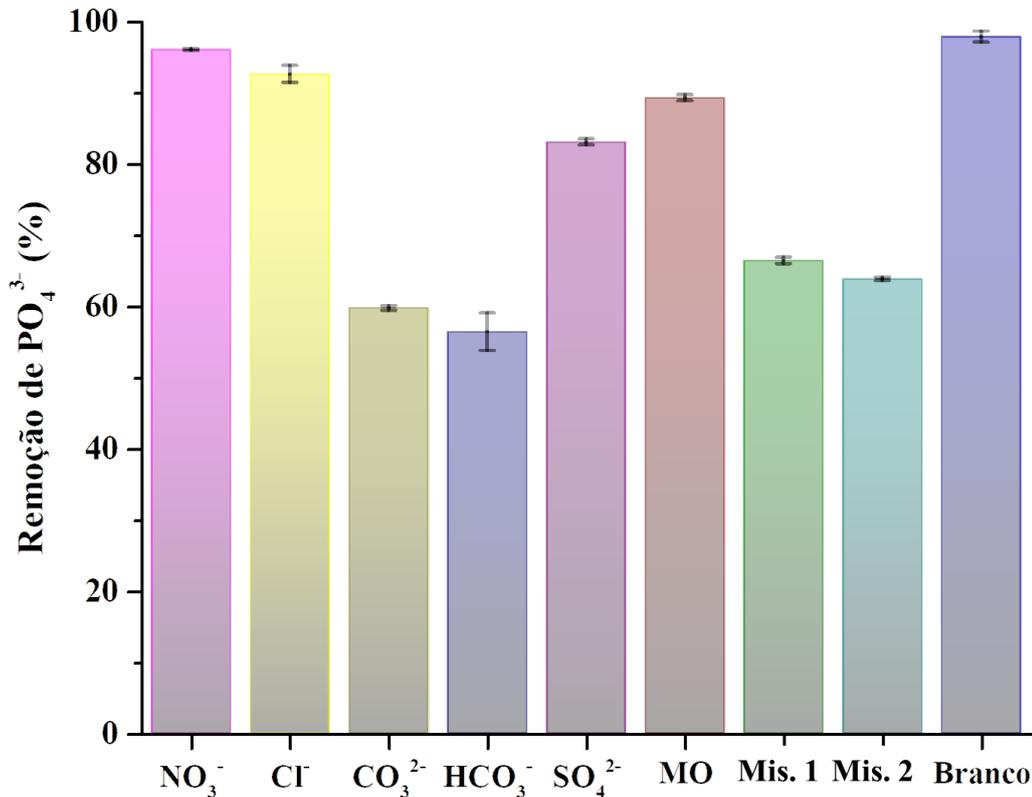


Fonte: Elaborado pela autora.

5.3.5 Efeito dos ânions competitivos

A interferência de íons e ácido húmico (matéria orgânica, MO), comumente presente em águas naturais, sobre a remoção de fosfato por LAF são apresentados na Figura 28.

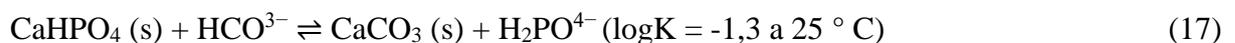
Figura 27 – Porcentagem de remoção de fosfato por LAF na presença de ânions competitivos em águas naturais. Condições: 0,5 g de LAF, concentração inicial de fosfato 20 mg L⁻¹, concentração inicial de interferente 20 mg L⁻¹ e o tempo de contato foi 10 minutos à 25 °C.



Fonte: Elaborado pela autora.

A capacidade de LAF para adsorver íons de fosfato diminui na seguinte ordem de acordo com a espécie presente na solução: CO₃²⁻ > HCO₃⁻ > Mistura 2 (NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, MO) > Mistura 1 (NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) > SO₄²⁻ > MO > Cl⁻ > NO₃⁻. Deve ser mencionado que uma espécie é classificada como interferente se altera a recuperação do analito alvo (PO₄³⁻ neste trabalho) em percentagens superiores a ± 5% (DAHAGHIN; MOUSAVI; SAJJADI, 2017). O gráfico de barras mostrado na Figura 29, portanto, indica que a adsorção de fosfato por LAF é significativamente afetada por CO₃²⁻ (59,78%) e HCO₃⁻ (56,44%), e em menor extensão, por SO₄²⁻ (83,13%) e MO (89,33%) quando em comparação com a solução em branco (contendo apenas PO₄³⁻).

A não interferência de NO_3^- e Cl^- , nos sistemas independentes, pode ser associado à solubilidade de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e CaCl_2 quando comparado com os outros sais insolúveis à base de cálcio, presentes nas soluções de trabalho (valores de pK_{ps} são apresentados na Tabela 13). Além disso, a complexação dos ânions interferentes com o óxido de ferro da LAF parece ser menos favorecida em relação ao fosfato (HERMASSI et al., 2016). Foi observado uma diminuição na remoção de fosfato em quase 40% devido ao CO_3^{2-} . Esse fato foi atribuído ao aumento espontâneo do pH do meio (de 6 para 12), devido a hidrólise do carbonato, o que dificulta a complexação do fosfato com óxidos de ferro (Equação 16) (GUAYA et al., 2016). Além disso, os íons de bicarbonato presentes no meio podem deslocar o fosfato adsorvido através da formação de carbonato de cálcio de acordo com a Equação 17 (OLSEN et al., 1954).



Os ácidos húmicos são compostos bastante estáveis em meio aquoso e podem competir pela adsorção de fosfato dependendo do pH do meio, do teor de óxidos e de outros fatores que interferem no equilíbrio P-sólido/P-solução, aumentando a resistência à adsorção de fosfato por meio de mudanças de cargas nas superfícies do adsorvente e ainda bloqueando e removendo sítios ativos formando complexos com os metais disponíveis (GUPPY et al., 2005; PAVINATO; ROSOLEM, 2008).

Tabela 13 – Valores de pK_{ps} para diferentes sais de Ca

Fórmula	pK_{ps}
CaCO ₃ (calcita)	8,47
CaCO ₃ (aragonita)	8,22
CaSO ₄	4,31
Ca ₃ (PO ₄) ₂	32,68
CaHPO ₄	6,89
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	1,14
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	116,8

Fonte: CHEMICALIZE (2020)

5.3.6 Fitotoxicidade

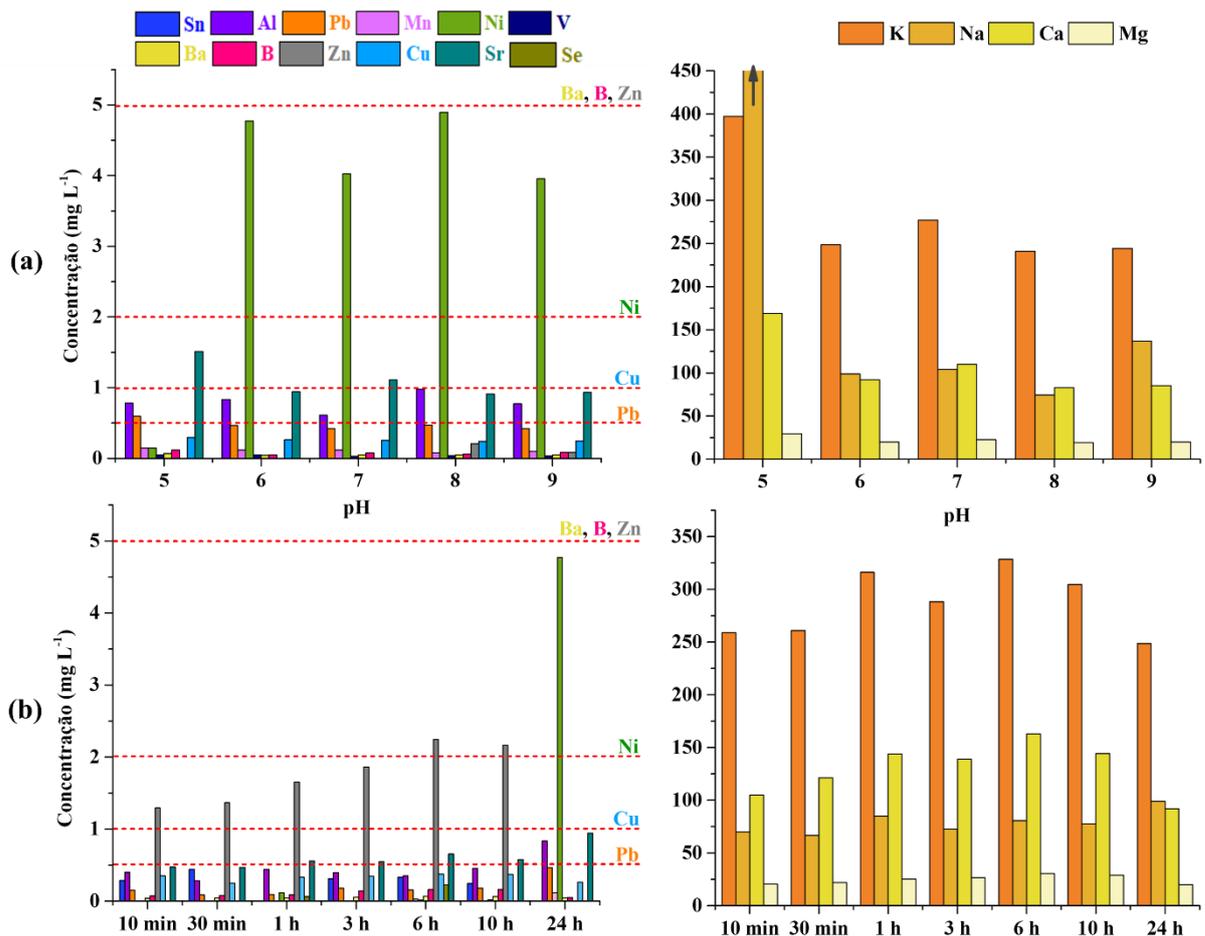
A avaliação da toxicidade da LAF, por meio das substâncias lixiviadas do adsorvente em contato com a água, é imprescindível, uma vez que esse material poderá entrar em contato com águas naturais e com o solo.

As espécies lixiviadas em água em função do tempo a pH 6 e em função do pH com tempo de agitação de 24 horas estão apresentadas na Figura 29. É importante destacar que os ensaios de lixiviação foram realizados com amostras individuais do resíduo, assim, podendo apresentar composição um pouco diferente entre cada ensaio, mesmo estas sendo provenientes da mesma matriz.

As espécies observadas no estudo de lixiviação apresentam praticamente a mesma concentração em todos os ensaios, diferenciando-se em poucos casos nos ensaios de 24 horas. Observa-se que a maioria das espécies lixiviadas, independente do experimento, mostraram concentrações abaixo do valor máximo permitido para descarte de efluentes ou então, não apresentam valor de referência na Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente

(CONAMA) n° 430 de 2011 (BRASIL, 2011), legislação adotada para controle. Para o níquel (Ni), observou-se valores de concentração acima dos valores de referência em todas as amostras avaliadas num período de 24 horas, já para o chumbo (Pb) observou-se uma lixiviação de 0,596 mg L⁻¹ em pH 5, valor este que é superior ao permitido pela legislação utilizada.

Figura 28 – Espécies lixiviadas da LAF em água em função do (a) tempo em pH 6 e (b) pH em 24 h. As linhas pontilhadas vermelhas são os limites regulados para descarte dos metais pesados (Resolução CONAMA n° 430/2011)



Fonte: Elaborado pela autora.

O íon ferro (Fe²⁺ ou Fe³⁺), um dos elementos mais abundantes no adsorvente, de acordo com EDX (Figura 13b), não mostrou sofrer lixiviação, indicando que se apresenta, na

composição do material, somente na forma não solúvel, nos pHs estudados, principalmente como hematita, reforçando os dados de DRX (Figura 14b).

Os metais alcalinos (K, Na, Ca e Mg) são lixiviados nos 10 primeiros minutos de contato do adsorvente com a solução (Figura 30b), pois as concentrações são praticamente iguais em todos os tempos estudados. Com relação ao pH, os metais alcalinos apresentaram maior concentração em pH 5 (Figura 29a).

Para os ensaios de fitotoxicidade, foram utilizadas sementes de alface, que são indicadores sensíveis aos efeitos biológicos por apresentar crescimento rápido e pouca reserva de energia necessária para a sua germinação e alta vulnerabilidade a condições ambientais inadequadas para o seu desenvolvimento, na fase inicial. Assim, é possível avaliar facilmente a inibição do processo germinativo e do alongamento das raízes, que ocorre na presença de pequenas concentrações de compostos tóxicos (GRYCZAK et al., 2018; PALÁCIO et al., 2012).

Como substrato do ensaio de fitotoxicidade foi utilizado o licor de lixiviação de LAF, extraído em pH 6 após 24 horas de contato, sendo obtido o índice de germinação das sementes de alface de aproximadamente 90%, de acordo com a Equação 8. Esse resultado permite sugerir que a LAF é não tóxica (BATISTA; BATISTA, 2007), livre de fitotoxinas (WONG et al., 2001) e, por este parâmetro, aceitável para aplicação segura no solo (GÓMEZ-BRANDÓN; LAZCANO; DOMÍNGUEZ, 2008).

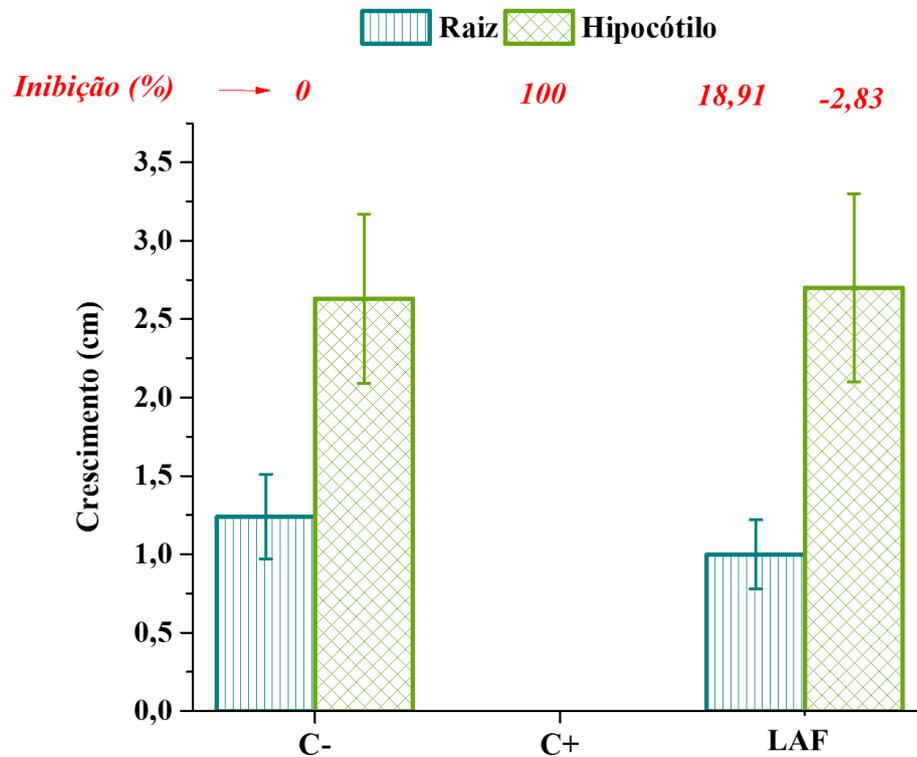
Considerando os efeitos no desenvolvimento das sementes (Figura 30), verificou-se que as raízes tiveram crescimento bem próximo a do controle negativo (não tóxico), mesmo a LAF tendo apresentado ótima taxa de germinação, apresentou inibição de crescimento positiva de 18,91%, que pode ter como causa a presença de: i) íons Al^{3+} , causam inibição na divisão celular acarretando na inibição do crescimento (NOGUEIROL et al., 2015); ii) íons Ni^{2+} , que apesar de ser classificado como essencial para as plantas, pode causar sintomas de fitotoxicidade ainda não bem definidos pela literatura, para o estágio inicial (BERTON et al., 2006); iii) íons Pb^{2+} ,

mesmo sendo de baixa absorção e pouco móvel, pode causar redução do crescimento da radícula (raiz embrionária da planta) na presença de 30 a 300 mg desse elemento (SIKKA; NAYYAR; SIDHU, 2010).

Por outro lado, o hipocótilo cresceu mais que o controle negativo, possivelmente devido à presença de minerais essenciais, tais como: i) Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} , que possuem função estrutural nas plantas; ii) Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e B, que fazem parte das enzimas e têm função reguladora e iii) Na^+ e Se, considerados elementos benéficos para o desenvolvimento das plantas (DIAS, 2012).

Diante dos resultados, a aplicação da LAF para remoção de fosfato em ambientes naturais pode ser considerada ambientalmente segura em até 10 horas e $pH \geq 6$, bem como sua aplicação em solo, como possível fertilizante, é ambientalmente viável, de acordo com este experimento, uma vez que a LAF pode ser classificado como resíduo não perigoso e não inerte – Classe IIA, de acordo com a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) nº 10.004 de 2004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004). Ainda, segundo a Resolução CONAMA nº 375 de 2006 (BRASIL, 2006), a LAF apresenta os requisitos mínimos de qualidade do lodo de esgoto ou produto derivado destinado à agricultura com relação a concentração máxima permitida no solo para metais em relação à mg/g de massa seca do lodo.

Figura 29 – Crescimento das sementes de alface incubadas no licor de lixiviação da LAF
(pH 6, 24 h)



Fonte: Elaborado pela autora.

Legenda: C-: controle negativo (não tóxico); C+: Controle positivo (tóxico)

5.3.7 Adsorção de fosfato enriquecido em amostras de águas naturais

Os parâmetros químicos e físicos das amostras de água dos três açudes utilizadas neste estudo, Açudes Gavião, Riachão e Pacoti, são apresentados na Tabela 14. Quase todos esses parâmetros, exceto o fósforo total (P_t) e cianobactérias, estão dentro da faixa permitida para águas balneares (BRASIL, 2005). As percentagens de remoção de fosfato das amostras reais foram, maiores do que 94% sendo muito semelhantes aos resultados obtidos quando foram usadas amostras sintéticas. Os experimentos realizados com e sem filtração (Tabela 14) sugere que não há interferência significativa do material particulado, ou seja, da matéria orgânica em suspensão, que poderiam competir com fosfato pelos sítios da LAF e de materiais inorgânicos,

como a silte e argila, que podem ter grande potencial de fixação dos íons fosfato (GUPPY et al., 2005; NOVAIS, 2007). Diante destes resultados, o LAF demonstrou ser um adsorvente de fosfato promissor mesmo em matrizes complexas, como águas hipereutróficas.

Tabela 14 – Parâmetros químicos e físicos das amostras reais de água coletadas em agosto de 2020 dos Açudes Gavião, Riachão e Pacoti juntamente com a porcentagem de remoção de fosfato, P-PO₄³⁻ (%), com e sem filtração

Parâmetros	Gavião	Riachão	Pacoti	
Estado Trófico	4	4	4	
Nitrogênio Total (mg/L)	1,280	0,910	1,650	
Fosfato Total (mg/L)	0,050	0,052	0,140	
Clorofila (µg/L)	47,25	27,15	30,22	
Cianobactéria (cell/mL)	683.131	484.916	994.610	
Transparência (m)	1,00	1,00	0.80	
pH	9	9	8	
Remoção de P-PO₄³⁻ (%) / Q_t (mg g⁻¹)	Amostra filtrada	96,6 ± 0,08/ 0,386	94,4 ± 0,07/ 0,378	94,8 ± 0,09/ 0,379
	Amostra <i>in natura</i>	97,6 ± 0,09/ 0,390	96,0 ± 0,3/ 0,384	96,9 ± 0,07/ 0,388

Fonte: GOVERNO DO CEARÁ, 2022 e elaborado pela autora.

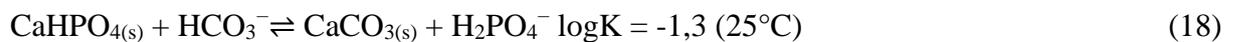
5.4 Ciclos de sorção/dessorção de fosfato com LAF

5.4.1 Ciclos de adsorção/dessorção do fosfato no LAF em batelada

Estudos de dessorção são importantes do ponto de vista de reutilização do material adsorvente mesmo em casos em que o adsorbato deve ser dessorvido em um ambiente específico. Assim, soluções eluentes salinas, ácidas ou básicas têm sido bastante utilizadas para promover os processos de dessorção (CHEN et al., 2012; GUAN et al., 2009; XIE et al., 2014).

Neste trabalho, testes preliminares de dessorção foram realizados com soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e Na_2CO_3 , utilizando a amostra LAF carregada com $20 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ (LAF-P20), o qual apresentou uma eficiência de 99% na adsorção de fosfato. Soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 e Na_2CO_3 possibilitaram a dessorção de 40,5% e 55,2% do fosfato inicialmente adsorvido, respectivamente.

É importante salientar que o meio básico foi selecionado, pois como descrito anteriormente, a adsorção de o fosfato pela LAF ocorre por meio da formação de complexos lábeis, por complexação com óxidos de ferro e formação de minerais do tipo Ca-P. Segundo a literatura, a liberação do fosfato envolvido nos complexos lábeis é promovida por íons bicarbonato do eluente NaHCO_3 , sendo que parte dos minerais Ca-P é também dissolvido nessa solução (Equação 18) (OLSEN et al., 1954).

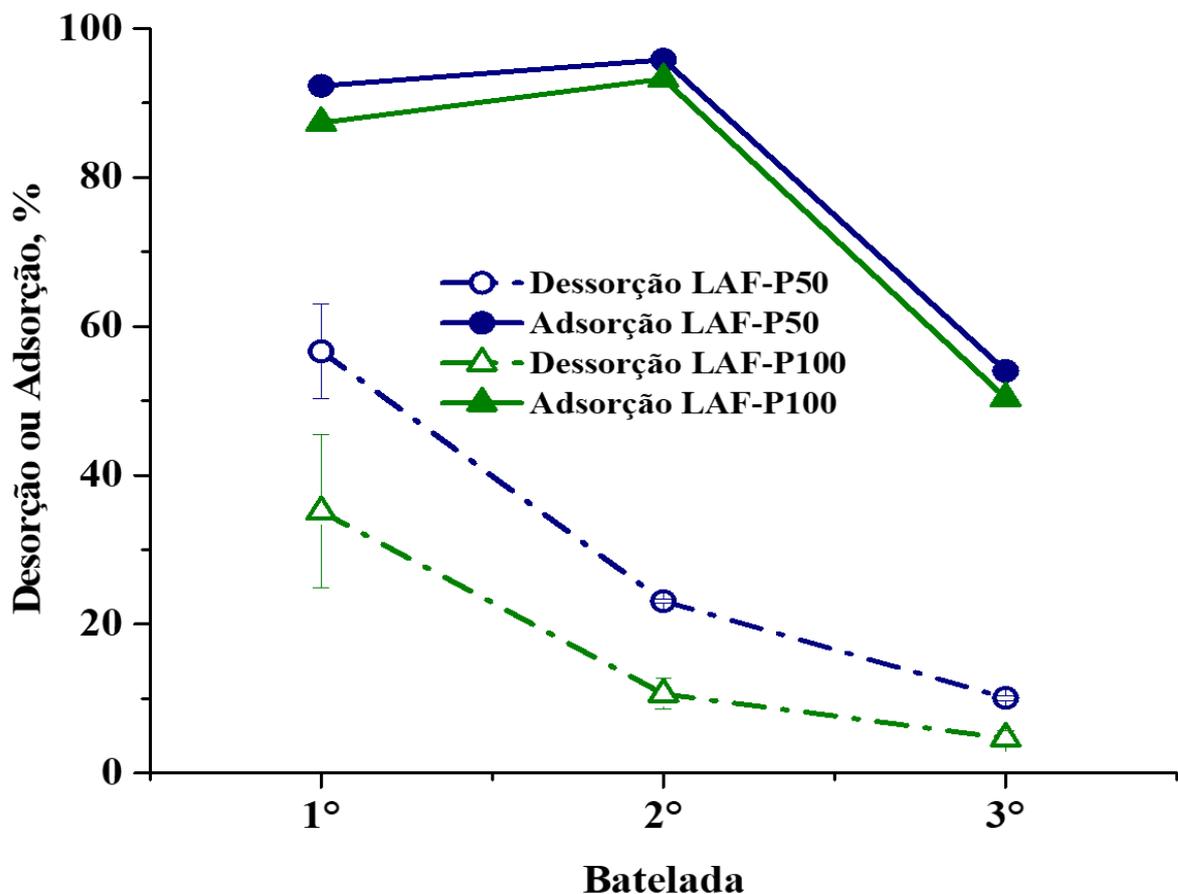


Além disso, há competição de íons hidróxidos com o fosfato na complexação com óxidos de ferro hidratados, somado a isso, o adsorvente e as espécies de fosfato na faixa de pH alcalino (Figura 22) são carregados negativamente, proporcionando condições desfavoráveis para a adsorção (LI et al., 2016).

Como demonstrado anteriormente a LAF foi capaz de remover o fosfato também eficientemente de soluções com concentração maior que $20 \text{ mg of P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ ($Q_{\text{max}} = 6,48 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \text{ g}^{-1}$, Tabela 12), então para os estudos de dessorção, a LAF foi carregada com outras duas concentrações de fosfato, em soluções contendo $50 \text{ mg de P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ (LAF-P50) e $100 \text{ mg de P- PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ (LAF-P100), em que, para estes casos, a adsorção foi de 99, 33% e 98,95%, respectivamente. Os experimentos de dessorção de fosfato para as amostras LAF-P50 e LAF-P100 foram realizados submetendo-as a três processos subsequentes de extração, em que

solução de Na_2CO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada. Essa solução foi escolhida como extratora pois foi a que apresentou maior capacidade de dessorção de fosfato no teste preliminar. Os valores de dessorção para cada extração são mostrados na Figura 31 (símbolos abertos e linha tracejada).

Figura 30 – Dessorção de fosfato de LAF-P50 e LAF-P100 com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2CO_3 , e adsorção de fosfato: $0,5 \text{ g}$ de LAF, concentração inicial de $20 \text{ mg P-PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$, pH 6,0 e tempo de contato 10 min a $25 \pm 1^\circ\text{C}$



Fonte: Elaborado pela autora.

Foi observado uma dessorção, somando as três extrações, para LAF-P50 e LAF-P100 de 97,4% e 54,3%, respectivamente. Os menores valores de dessorção obtidos para LAF-P100 quando comparados com LAF-P50 pode ser devido à maior concentração inicial de fosfato durante o carregamento da LAF, favorecendo a precipitação de fosfato com íons metálicos, o que, conseqüentemente, dificultaria sua dessorção (LOGANATHAN et al., 2013; SPARKS,

2001). Além disso, a supersaturação da superfície do material leva à adsorção física no interior dos poros, processo irreversível que geralmente ocorre em materiais amorfos contendo óxidos metálicos hidratados, como é o caso do material em estudo. O espectro de difração de raios X (Figura 23b), apresentou alto ruído, cujo perfil é característico de material amorfo (LI et al., 2016; LOGANATHAN et al., 2013). Diante dessas observações, é viável supor que ambos os processos (precipitação com íons metálicos e adsorção física no interior dos poros) influenciam a dessorção do fosfato (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) proveniente da LAF-P100.

Hidróxidos metálicos que possuem altas capacidades de sorção e mecanismos rápidos de adsorção de fosfato, como é o caso da LAF, são apropriados para uso no solo como portador e fonte de fósforo, dependendo da saturação de sorção, espécies vegetais e condições do solo (HE et al., 1994; LI et al., 2016). A utilização do eluente básico (Na_2CO_3) proporciona a dessorção dos H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} adsorvidos à LAF, provenientes tanto dos minerais formados com Ca quanto dos complexos com óxidos metálicos hidratados, demonstrando a potencialidade desse material como fonte desse nutriente.

Para avaliar o real potencial de reutilização da LAF em sistemas de batelada, a LAF-P50 ou LAF-P100 submetidos as três dessorções subsequentes utilizando Na_2CO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, foram aplicados em três adsorções consecutivas de fosfato em solução padrão contendo $20 \text{ mg P-PO}_4^{3-}$ (Fig. 31, símbolo preenchido e linha sólida).

Os resultados indicam que a eficiência de adsorção de fosfato após a dessorção manteve o percentual da adsorção inicial da LAF, ou seja, em torno de 90% para as duas primeiras bateladas. No entanto, a primeira batelada de adsorção teve uma eficiência menor (92,3% para LAF-P50 e 87,3% para LAF-P100) do que a subsequente (95,8% para LAF-P50 e 93,2% para LAF-P100). Isso pode ser explicado pela liberação de carbonato remanescente do processo de dessorção, que eleva o pH para 10, diminuindo a adsorção de fosfato, provavelmente devido à repulsão eletrostática. Na batelada subsequente, como todo carbonato foi solubilizado o pH da

solução do sistema de adsorção passou a ser 7, valor próximo ao da etapa I (pH 6), favorecendo a adsorção de PO_4^{3-} por LAF.

Diante desses resultados, evidenciou-se uma fácil e eficiente dessorção além de ótima reutilização, sem a necessidade de uma solução de regeneração, como descrito em outros trabalhos. Urano e Tachikawa (1991) usaram $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para adsorção de fosfato e foi necessário regenerar o adsorvente com uma solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (URANO; TACHIKAWA, 1991). Além disso, Kuzawa e colaboradores (2006) estudaram uma resina de troca iônica com um hidróxido duplo em camadas (hidrotalcita) que teve que ser regenerado com MgCl_2 para uma reutilização eficiente (KUZAWA et al., 2006). Além disso, You e colaboradores (2016) usaram um polímero de óxido metálico e nanopartículas híbridas fibrosas de óxido férrico hidratado que exigiram uma regeneração envolvendo neutralização ácida (YOU et al., 2016).

A Tabela 15 compara a eficiência de dessorção do LAF com outros materiais reportados na literatura. O percentual de dessorção de P-PO_4^{3-} para LAF varia de 35 a 56%, para o primeiro ciclo de valores, comparáveis aos demais adsorventes listados. Hermassi e colaboradores (2016) observaram no estudo de adsorção de fosfato por cinzas volantes que quanto maior a concentração inicial de fosfato, menor a eficiência de dessorção, corroborando com os resultados observados neste trabalho para LAF-P50 e LAF-P100 (HERMASSI et al., 2016). Os resultados de Guaya e colaboradores (2015) mostram que a zeólita natural tem maior capacidade de dessorção quando comparada à zeólita enriquecida com Fe, da mesma forma, comparando Hermassi e colaboradores (2016) e Hermassi e colaboradores (2017), verifica-se que a zeólita sintetizada a partir das cinzas volantes apresenta menor dessorção de PO_4^{3-} do que as próprias cinzas volantes. Esses resultados mostram que as modificações estruturais que aumentam a afinidade do material com o fosfato consequentemente diminuem a razão de dessorção de íons (GUAYA et al., 2015a; HERMASSI et al., 2016, 2017). Mostrando que a LAF, por ser um material bruto, ou seja, sem modificações estruturais, além de possuir alta

capacidade de sorção, também é capaz de fornecer o fosfato adsorvido com facilidade e forma parcelada.

Tabela 15 – Valores de eficiência de dessorção de fosfato (%) no 1º ciclo, para o presente estudo junto e outros adsorventes para fins comparativos

Material	Solução de eluição (mol L⁻¹)	Eficiência (%)	Referência
Zeólita Natural e Zeólita Natarual@Fe	NaOH (1) ou NaHCO ₃ e/ou Na ₂ CO ₃ (0,1)	53 – 79	(GUAYA et al., 2016)
Zeólita Natural@Al	NaOH (1) ou NaHCO ₃ e/ou Na ₂ CO ₃ (0,1)	21- 82	(GUAYA et al., 2015)
Zeolite@Ca ou Na (de cinzas volantes)	Mistura de NaOH e Na ₂ CO ₃ (0,1)	25 – 60	(HERMASSI et al., 2016)
Cinzas Volantes (de Los Barrios ou Teruel)	NaHCO ₃ (0,5)	20 – 70	(HERMASSI et al., 2017)
Zeolite@La (de cinzas volantes)	NaOH (2)	3 – 28	(XIE et al., 2014)
LAF	NaHCO ₃ ou Na ₂ CO ₃ (0,5)	35 – 56	Este trabalho

Fonte: Elaborado pela autora.

Para eficiente adsorção de fosfato, o adsorvente deve ter alta capacidade de sorção, bom custo-benefício, ser suscetível à dessorção e capacidade de se reutilizado com eficiência (LOGANATHAN et al., 2013). A LAF é um resíduo da indústria siderúrgica produzido em larga escala todos os anos (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2020) que não necessita de etapas complexas de preparação para uma adsorção/dessorção eficiente do fosfato e apresenta uma ótima reutilização sem a necessidade de regeneração, cumprindo com todas as exigências de um bom adsorvente, portanto, é um potencial recurso para a recuperação desse nutriente.

5.4.2 Dessorção do fosfato em colunas de percolação preenchidas com areia

Ensaio de liberação de nutrientes de fertilizantes em colunas de areia visam simular o comportamento destes no solo, Broschat e Moore (2007) aplicaram essa metodologia para comparar as taxas de liberação de alguns nutrientes, incluindo o P, de fertilizantes de liberação controlada com diferentes revestimentos ou substratos, sob condições ambientais controladas (BROSCHAT; MOORE, 2007).

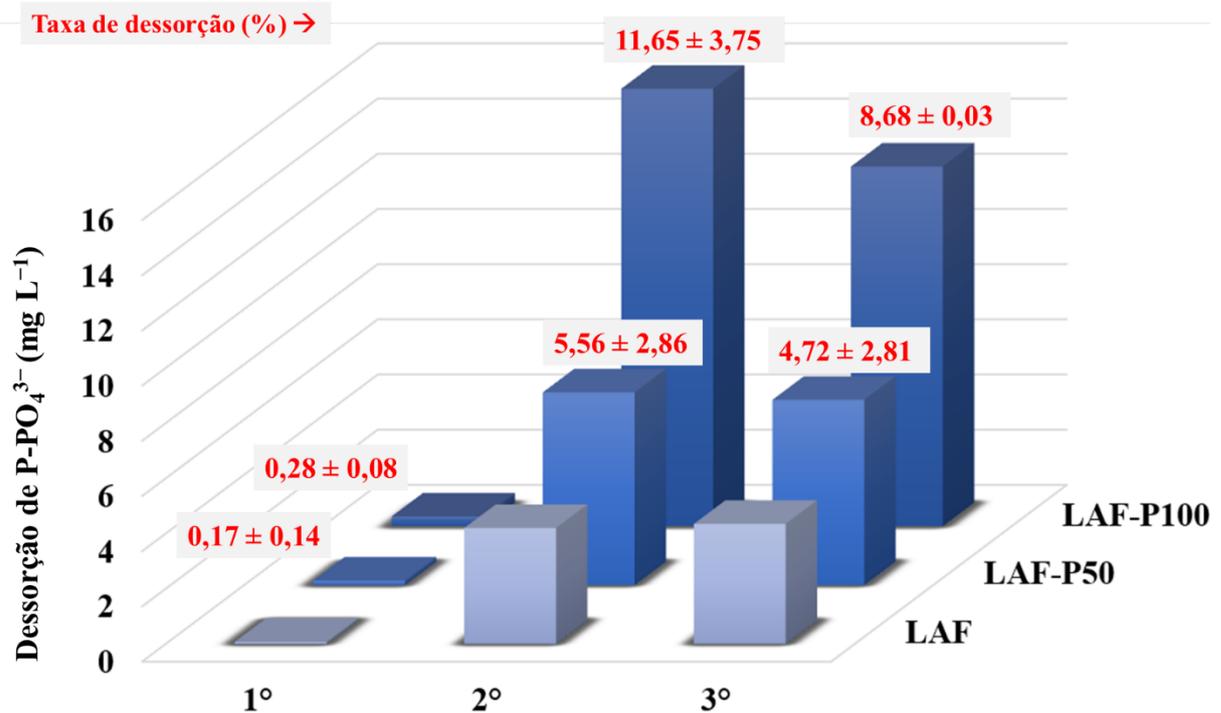
Os resultados da Figura 32, com as taxas de dessorção de fosfato entre camadas de areia, mostram que a dessorção de fosfato aumentou significativamente da primeira aplicação (1^o) do eluente para a segunda (2^o), permanecendo praticamente constante na terceira aplicação (3^o). O tempo de percolação para a maior quantidade de eluente ocorre em poucos minutos, fazendo com que a primeira fração de eluente tenha menor contato e, conseqüentemente, menor taxa de dessorção. A parte do eluente adicionado que não foi lixiviada permaneceu em contato com o material durante as 24 horas, assim nas aplicações subseqüentes, o eluente carrega essa solução, contribuindo para uma maior dessorção de fosfato.

O LAF-P100 libera quase quatro vezes mais fosfato que o LAF-P50 (Figura 33), nas mesmas condições, isto está relacionado a aproximadamente 15 mg L⁻¹ em termos de concentração de P-PO₄³⁻. Este potencial está relacionado ao LAF-P100 ter maior quantidade de P (disponível facilmente), portanto melhor taxa de dessorção em comparação ao LAF-P50 nessas condições de estudo.

Comparando com a dessorção de fosfato em batelada (Figura 32), com a percolação usando uma coluna preenchida com areia (Figura 33) observa-se uma menor razão de dessorção total (97,4% e 54,3% para LAF-P50 e LAF-P100 em batelada, respectivamente, e 10,4% e 20,6% para LAF-P50 e LAF-P100 em percolação, respectivamente). No método em batelada é utilizada agitação mecânica, favorecendo o contato do eluente com adsorvente,

consequentemente aumentando a eficiência do método e desorvendo o máximo possível do fosfato tanto da LAF-P50 quanto da LAF-P100.

Figura 31 – Dessorção do fosfato carregado na LAF em colunas de percolação com areia



Fonte: Elaborado pela autora.

Como o fosfato adsorvido pela LAF é desorvido em um meio contendo carbonato/bicarbonato, infere-se que na adsorção do fosfato ocorre a formação de $CaHPO_4$ ($pK_{ps} = 6,90$) e $Ca(H_2PO_4)_2$ ($pK_{ps} = 1,14$) (FERNÁNDEZ et al., 1999), enquanto outros minerais de Ca, como $(Ca_3(PO_4)_2)$, $pK_{ps} = 32,68$ e $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $pK_{ps} = 116,8$ são muito insolúveis e com disponibilidade limitada (HERMASSI et al., 2017). Portanto, pode-se dizer que a LAF possui características de sólidos básicos, que contém rochas calcárias, apresentando uma boa reserva de cátions básicos, como foi verificado pelos ensaios de lixiviação (Figura 30), o que é excelente para aplicação no solo e consequente desenvolvimento de plantas.

O pó de rocha está sendo amplamente pesquisado para a suprir a necessidade de nutrientes do solo (CITADIN et al., 2022; DE AQUINO et al., 2020; RODRIGUES et al., 2022; SWOBODA; DÖRING; HAMER, 2022). Entretanto, as rochas necessitam de um equipamento para a produção do pó, além disso o custo com transporte é elevado devido ao seu peso. Já a LAF, não necessita desse tipo de preparo para estar apta à aplicação, além de ser bem leve, diminuindo o preço do frete, dependendo da quantidade de fósforo disponível em ambos os materiais. É importante ressaltar que o material em estudo, definido como lama, oferece a vantagem de facilitar o manuseio em relação a outros adsorventes comumente utilizados. As cinzas volantes, por exemplo, geram partículas suspensas que implicam em sérias ameaças à saúde dos operadores (IONIUC et al., 2016).

Com estes experimentos percebe-se que a LAF tem potencial para ser utilizado como fertilizante, buscando suprir as necessidades das plantas e com redução do desperdício de nutrientes, que muitas vezes podem ser carreados para os cursos d'água pelo vento ou lixiviação (AZEEM et al., 2014).

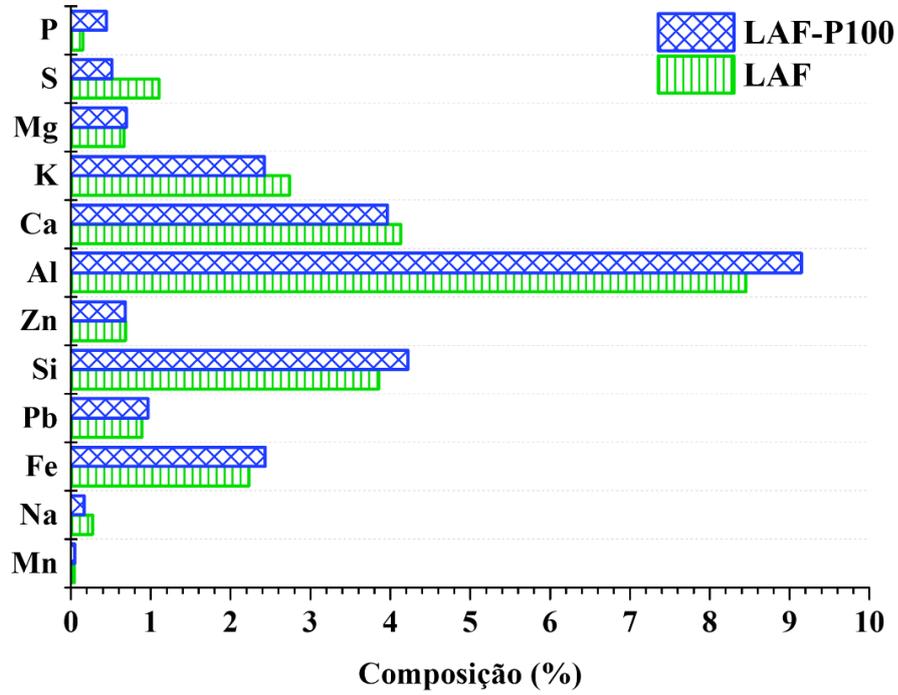
5.5 Avaliação de macro e micronutrientes biodisponíveis

Os resultados apresentados na Figura 33 e Tabela 16 mostram que os macronutrientes (Ca, Mg, S, K e P) que estão biodisponíveis no adsorvente somam 8,79% e 8,02% do LAF e LAF- P100 respectivamente. Com relação aos micronutrientes e elementos benéficos, há a presença de B, Cu, Mn, Ni e Se e ainda, o Fe, Si e Zn apresentam biodisponibilidade em níveis superiores ao exigido pela Instrução Normativa nº 5/2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016) para remineralizador, ou seja, fertilizante de liberação controlada (Fe: 0,1%, Si: 0,05% e Zn: 0,1%), exprimindo característica de fertilizante multinutriente.

Comparando os níveis dos elementos antes do processo de adsorção de fosfato, ou seja, na amostra de LAF, e depois do processo, neste caso para amostra de LAF-P100, houve um aumento de 46% na biodisponibilidade do nutriente P ($1.522,6 \pm 30,9$ e $4.428,0 \pm 61,4$ mg P/Kg de LAF e LAF-P100, respectivamente). Demonstrando tanto a eficiência da adsorção do fosfato pela LAF bem como o potencial de liberação de fósforo biodisponível para as plantas.

No entanto, existe uma elevada quantidade de alumínio biodisponível, que apresenta baixa mobilidade no solo, podendo acumular-se e tornar-se tóxico para algumas plantas, reduzindo o desenvolvimento radicular (MIGUEL et al., 2010). Somado a isso, dos quatro elementos considerados tóxicos pelo MAPA (2016) apenas o Hg não foi detectado, e os demais elementos, As, Cd e Pb, considerados potencialmente tóxicos estão de 6 a 48 vezes acima do limite permitido pela legislação adotada (As: 15 ppm, Cd: ppm e Pb: 200 ppm) (BRASIL, 2016). Apesar disso, a aplicação do material em solo com $\text{pH} > 5,5$ (MIGUEL et al., 2010), como é o caso da maioria dos solos semiáridos devido à falta de chuva, mantém a solubilidade desses metais baixa ou mesmo nula. Portanto, LAF-P100 tem potencial para ser usado como fonte de fosfato para plantas.

Figura 32 – Composição de elementos biodisponíveis de LAF e LAF-P100 em ácido cítrico a 2% m/v



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 16 – Quantificação dos elementos biodisponíveis em LAF e LAF-P100 com ácido cítrico 2% m/v agitando por 30 minutos a 30 rpm

Elemento	LAF (mg/kg)	LAF-P100 (mg/kg)
Al	84.527,4 ± 1552,2	91.493,0 ± 942,7
As	153,4 ± 1,8	160,6 ± 1,9
B	46,2 ± 0,8	45,6 ± 1,1
Ca	41.310,2 ± 384,0	39.607,8 ± 299,9
Cd	59,0 ± 0,7	61,6 ± 0,6
Cr	16,2 ± 0,4	17,4 ± 0,6
Cu	56,6 ± 1,8	18,2 ± 1,9
Fe	22.280,4 ± 278,0	24.343,6 ± 240,6
K	27.377,0 ± 365,9	24.218,4 ± 193,6
Mg	6.665,0 ± 84,2	6.934,0 ± 114,37
Mn	451,2 ± 6,8	492,2 ± 4,9
Na	2.712,6 ± 39,1	1.648,4 ± 22,3
Ni	6,0 ± 0,0	6,6 ± 0,6
P	1.522,6 ± 30,9	4.428,0 ± 61,4
Pb	8.909,4 ± 120,9	9.661,4 ± 82,6
S	11.015,4 ± 190,0	5.145,6 ± 53,8
Se	2,0 ± 0,7	1,6 ± 0,9
Si	38.564,0 ± 652,4	42.190,0 ± 384,7
Zn	6.821,2 ± 55,1	6.809,6 ± 34,3

Fone: Elaborado pela autora.

A diversidade de elementos na composição da LAF, distribuídos uniformemente por todo o material, adsorve o fosfato por pelo menos três vias diferentes, sem a necessidade de etapas complexas de preparação, e demonstra robustez e aplicabilidade, o que impulsiona a investigação da ampla possibilidade de uso/reutilização desse material carregado de fosfato. Com isso, este trabalho aumenta a possibilidade de utilização de materiais complexos gerados como resíduos na produção de aço, com capacidade de amenizar problemas ambientais de forma econômica e ambientalmente viável, fechando o ciclo de vida de um produto que poderia ter sido despejado em um aterro sanitário.

6 CONCLUSÃO

Os dados obtidos para os resíduos siderúrgicos indicam uma eficiência de remoção de fosfato de cerca de 99% em solução aquosa por adsorção. A elucidação da composição e estrutura morfológica dos resíduos juntamente com a especiação do fosfato adsorvido indica que o Ca^{2+} interage muito fortemente com P no pó do reator de Kanbara (RK) impossibilitando o reaproveitamento e inviabilizando seu uso. Entretanto, para a lama de alto forno (LAF) o processo de adsorção de fosfato por LAF envolve três vias diferentes (complexos lábeis, minerais $\text{FeO}_3\text{-P}$ e Ca-P) e a magnitude de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ ($-13,19 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicou que a remoção de fosfato ocorre principalmente por fisissorção. E ainda, cerca de 97% de remoção de fosfato é alcançada durante os primeiros 10 min de adsorção, independente do pH da solução. Além disso, exibe uma cinética de pseudo-segunda ordem com difusão intrapartícula como etapa limitante da velocidade. Embora a adsorção de fosfato tenha sido prejudicada por CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} e ácidos húmicos, a eficiência da LAF foi preservada em amostras de água real resultando em 94% de remoção. Com a utilização de um eluente básico, a LAF demonstrou ótima eficiência para três subseqüentes dessorções, somando aproximadamente 97% de recuperação do fosfato, e três subseqüentes adsorções, com eficiência de até 95%, sem necessidade de uma solução de regeneração do adsorvente, evidenciando a sua excelente capacidade de reutilização, além de fornecer o fosfato adsorvido de forma simples e gradativa. Experimentos de percolação contendo LAF carregados com fosfato entre colunas de areia, revelaram o potencial de liberação de nutriente no solo, podendo atender às necessidades diárias das plantas. Estudos de fitotoxicidade demonstraram que o material era atóxico e não fitotóxico, portanto aceitável para aplicação segura no solo, exibindo índice de germinação de 90% das sementes. Além disso, na LAF há em torno de 8% em massa de macronutrientes, além da presença de micronutrientes. A LAF carregada com fosfato aumentou em 46% a biodisponibilidade de P em relação ao material fresco. Apesar da existência de alguns metais tóxicos, o manejo do material de forma adequada

viabiliza a sua utilização como fonte de fosfato. Assim, os resultados, em conjunto, destacam a relevância da aplicabilidade da LAF que dispensa tratamento prévio, além de ser um material de baixo custo que oferece a vantagem adicional de agregar valor aos resíduos da indústria siderúrgica, estando alinhado a uma economia sustentável.

REFERÊNCIAS

- ABDELLAOUI, Y. *et al.* Synthesis of zirconium-modified Merlinoite from fly ash for enhanced removal of phosphate in aqueous medium: Experimental studies supported by Monte Carlo/SA simulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 404, p. 126600, jan. 2021.
- AJMAL, Z. *et al.* Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides : Adsorption , desorption and regeneration characteristics. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 528, p. 145–155, 2018.
- AL MAHROUQI, D.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 240, p. 60–76, 2017.
- ALI, W. *et al.* The effects of organic and inorganic phosphorus amendments on the biochemical attributes and active microbial population of agriculture podzols following silage corn cultivation in boreal climate. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 17297, 21 dez. 2019.
- AMORIM, C. C. *et al.* Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-fenton-like processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, n. 1, p. 59–66, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, Brasil, 2004.
- AZEEM, B. *et al.* Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11–21, maio 2014.
- BAIRD, R. B.; RICE, E. W.; POSAVEC, S. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. [s.l.] Amer Public Health Assn, 2017. v. 8.
- BARREDA, R. H. O. **Desenvolvimento de equipamento produtor de pasta mineral para aproveitamento dos rejeitos das lamas calcárias e diminuição do impacto ambiental**. Tese de Doutorado—Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BATISTA, J. G. F.; BATISTA, E. R. B. **Compostagem: Utilização de compostos em horticultura**. Angra do Heroísmo: Universidade dos Açores, 2007.
- BERTON, R. S. *et al.* Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, n. 8, p. 1305–1312, 2006.
- BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio - Uma síntese fácil de aragonita. **Quimica Nova**, v. 31, n. 1, p. 178–180, 2008.

BHATTACHARYA, A. K. *et al.* Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 3, p. 529–541, 2008.

BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S. N.; DAS, S. K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 1–2, p. 43–51, 2006.

BHATTI, H. N. *et al.* Biocomposite application for the phosphate ions removal in aqueous medium. **Integrative Medicine Research**, v. 7, n. 3, p. 300–307, 2018.

BOUABIDI, Z. B. *et al.* Steel-Making dust as a potential adsorbent for the removal of lead (II) from an aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. July 2017, p. 837–844, 2018.

BOYD, C. E. Phosphorus. Em: **Water Quality: An introduction**. Berlin: Springer, 2015. p. 243–261.

BRAGA, B. *et al.* **Introdução Engenharia à Ambiental**. 2º ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 17 março 2022.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução nº 375. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. 29 ago. 2006. Disponível em: https://incaper.es.gov.br/Media/incaper/PDF/legislacao_biosolido/res_conama37506-1.pdf. Acesso em: 26 novembro 2022.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução nº. 430. 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. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acesso em: 26 novembro 2022.

BRASIL. **Instrução Normativa Nº 5, de 10 de março de 2016**. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2016.

BRASIL. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília: Secretaria de Defesa Agropecuária, 2017.

BROSCHAT, T. K.; MOORE, K. K. Release Rates of Ammonium-Nitrogen, Nitrate-Nitrogen, Phosphorus, Potassium, Magnesium, Iron, and Manganese from Seven Controlled-Release Fertilizers. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 38, n. 7–8, p. 843–850, abr. 2007.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CHEMICALIZE. **Instant Cheminformatics Solutions**. Disponível em: <https://chemicalize.com/welcome#/calculation>. Acesso em: 8 março 2020.

CHEN, J. *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, n. 2, p. 491–497, 15 ago. 2006.

CHEN, N. *et al.* Preparation and characterization of lanthanum(III) loaded granular ceramic for phosphorus adsorption from aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 5, p. 783–789, set. 2012.

CITADIN, I. *et al.* Shale-based matrix as an alternative fertilizer supplement for “irati” plum. **Cleaner Materials**, v. 4, p. 100076, jun. 2022.

CONCEIÇÃO, P. V. S. DA *et al.* **Avaliação da injeção de Gás em um reator Kanbara - S.I.R.A.M***. 47º Seminário de Aciaria - Internacional. **Anais**. Rio de Janeiro: ABM Week, 2016.

CONEJO, A. N.; BIRAT, J.-P.; DUTTA, A. A review of the current environmental challenges of the steel industry and its value chain. **Journal of Environmental Management**, v. 259, p. 109782, abr. 2020.

CORDELL, D. **The Story of Phosphorus Sustainability implications of global phosphorus scarcity for food security**. Linköpin: LiU-Tryck, 2010.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, n. 2, p. 292–305, 2009.

CORDELL, D.; WHITE, S. Life's Bottleneck: Sustaining the World's Phosphorus for a Food Secure Future. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 39, n. 1, p. 161–188, 2014.

COSTA, L. T.; TAVARES, R. P. Multiphase Mass Transfer in Iron and Steel Refining Processes. Em: **Mass Transfer - Advancement in Process Modelling**. [s.l.] InTech, 2015.

DAHAGHIN, Z.; MOUSAVI, H. Z.; SAJJADI, S. M. Trace amounts of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) ions monitoring using Fe₃O₄@graphene oxide nanocomposite modified via 2-mercaptobenzothiazole as a novel and efficient nanosorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 231, p. 386–395, abr. 2017.

DAS, B. *et al.* An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 50, n. 1, p. 40–57, 2007.

DE AQUINO, J. M. *et al.* The potential of alkaline rocks from the Fortaleza volcanic province (Brazil) as natural fertilizers. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 103, p. 102800, nov. 2020.

DELALIO, A. *et al.* Production of magnetite powder and recovery of non-ferrous metals from steel making residues. Em: MASSACCI, P. (Ed.). **Waste Treatment and Recycling**. 1. ed. Roma: [s.n.]. v. 13p. C12a-15-C12a-19.

DESIGNUA. **Dreamstime**. Disponível em: <https://www.dreamstime.com/phosphorus-cycle-biogeochemical-education-chart-vector-illustration-diagram-explanation-erosion-weathering-bearing-image204084269>. Acesso em: 26 novembro 2022.

DHMEES, A. S. *et al.* Preparation and characterization of nano SiO₂@CeO₂ extracted from blast furnace slag and uranium extraction waste for wastewater treatment. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 7309–7317, 2019.

DIAS, J. S. **Nutrientes do que as plantas precisam?** Canoas: [s.n.].

DIEGUEZ, A. C. D. O. *et al.* **Comparison of Kambara reactor slag with blast furnace slag for Portland cement industry applications**. **Journal of Materials Research and Technology**, 2019.

DROBÍKOVÁ, K. *et al.* Recycling of blast furnace sludge by briquetting with starch binder: Waste gas from thermal treatment utilizable as a fuel. **Waste Management**, v. 48, p. 471–477, fev. 2016.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. **Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Chemistry section.**, v. 55, p. 331–337, 1947.

ECOSANRES. **Closing the Loop on PhosphorusEcoSanRes**: Stockholm Environment Institute. Stockholm: [s.n.]. Disponível em: http://www.ecosanres.org/pdf_files/ESR-factsheet-04.pdf.

EL-MAGIED, M. O. A. *et al.* Uranium extraction by sulfonated mesoporous silica derived from blast furnace slag. **Journal of Nuclear Materials**, v. 509, p. 295–304, 2018.

ESSID, J. *et al.* Characterization, nomenclature and factors controlling the stability of quartz and opal-CT of Burdigalian and Ypresian siliceous rocks from Tunisia. **Journal of African Earth Sciences**, v. 155, n. November 2018, p. 151–160, 2019.

FANG, Z. *et al.* Shell-free three-dimensional graphene-based monoliths for the aqueous adsorption of organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 24–32, 2017.

FERNÁNDEZ, E. *et al.* Calcium phosphate bone cements for clinical applications Part I: Solution chemistry. **Journal of Material science: Material in Medicine**, v. 10, p. 169–176, 1999.

FIGUEIRÊDO, M. C. B. DE *et al.* Avaliação da Vulnerabilidade Ambiental de Reservatórios à Eutrofização. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 12, n. 4, p. 399–409, 2007.

FILHO, E. A. *et al.* Obtenção de fosfatos de cálcio pelo método biomimético sobre a superfície da liga Ti-6Al-4V modificada pelo laser Nd : YAG. **Revista Matéria**, v. 18, n. 2, p. 1306–1312, 2013.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in Lösungen. **Physical Chemistry**, v. 57, p. 385, 1906.

FUENTES, I. *et al.* Kinetics of CO₂ methanation using a Fe-bearing blast furnace sludge as catalytic precursor. **Catalysis Today**, v. 394–396, p. 198–207, jul. 2022.

GÓMEZ-BRANDÓN, M.; LAZCANO, C.; DOMÍNGUEZ, J. The evaluation of stability and maturity during the composting of cattle manure. **Chemosphere**, v. 70, n. 3, p. 436–444, 2008.

GONG, G. *et al.* Preparation of a new sorbent with hydrated lime and blast furnace slag for phosphorus removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 714–719, 2009.

GOVERNO DO CEARÁ. **Portal hidrológico do Ceará**. Disponível em: <http://www.hidro.ce.gov.br/acude/eutrofizacao>. Acesso em: 26 novembro 2022.

GRILLO, F. F. *et al.* Analysis of pig iron desulfurization with mixtures from the CaO-Fluorspar and CaO-Sodalite system with the use of computational thermodynamics. **Metallurgy and materials**, v. 66, n. 4, p. 461–465, 2013.

GRYCZAK, M. *et al.* Sementes De Lactuca Sativa Como Bioindicador De Toxicidade Em Resíduos De Construção Civil. **Tecnologia e Ambiente**, v. 24, p. 233, 2018.

GU, W.; BOUSFIELD, D. W.; TRIPP, C. P. Formation of calcium carbonate particles by direct contact of Ca(OH)₂ powders with supercritical CO₂. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 32, p. 3312, 2006.

GUAN, Q. *et al.* Phosphate removal in marine electrolytes by zeolite synthesized from coal fly ash. **Fuel**, v. 88, n. 9, p. 1643–1649, 1 set. 2009.

GUAYA, D. *et al.* Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 204–213, 1 jul. 2015.

GUAYA, D. *et al.* Modification of a natural zeolite with Fe(III) for simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solutions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 6, p. 1737–1746, 2016.

GUO, Y. *et al.* Relationship between the zeta potential and the chemical agglomeration efficiency of fine particles in flue gas during coal combustion. **Fuel**, v. 215, n. August 2017, p. 756–765, 2018.

GUPPY, C. N. *et al.* Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. **Soil Research**, v. 43, n. 2, p. 189, 2005.

HAN, C. *et al.* Removal kinetics of phosphorus from synthetic wastewater using basic oxygen furnace slag. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 30, p. 21–29, 2015.

HAN, C. *et al.* Effects of pH on phosphorus removal capacities of basic oxygen furnace slag. **Ecological Engineering**, v. 89, p. 1–6, 2016.

HE, Y. *et al.* Simultaneous removal of ammonium and phosphate by alkaline-activated and lanthanum-impregnated zeolite. **Chemosphere**, v. 164, p. 387–395, 2016.

HE, Y. *et al.* Preferable adsorption of phosphate using lanthanum-incorporated porous zeolite: Characteristics and mechanism. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 995–1004, 2017.

HE, Z. L. *et al.* Desorption and plant-availability of phosphate sorbed by some important minerals. **Plant and Soil**, v. 162, p. 89–97, 1994.

HERMASSI, M. *et al.* Powdered Ca-activated zeolite for phosphate removal from treated waste-water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 7, p. 1962–1971, 2016.

HERMASSI, M. *et al.* Fly ash as reactive sorbent for phosphate removal from treated waste water as a potential slow release fertilizer. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 160–169, 2017.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, n. 3–4, p. 171–193, 1999.

HU, Q.; ZHANG, Z. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 646–648, mar. 2019.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de Sustentabilidade da indústria brasileira do aço**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: [http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/Aço Brasil » Completo.pdf](http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/Aço%20Brasil%20Completo.pdf). Acesso em: 12 abril 2021.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Aço & Sustentabilidade 2020**. Rio de Janeiro: [s.n.]. Disponível em: <https://acobrasil.org.br/site/publicacoes/>. Acesso em: 12 abril 2021.

IONIUC, I. *et al.* The Flying Ash Taken by Wet Process from C.E.T. Holboca Iassy – Major Pollution Source. **Procedia Technology**, v. 22, p. 413–418, 2016.

JASINSKI, S. M. Phosphate. Em: **Mineral Commodity Summaries 2019**. Viginia: Geological Survey, 2019. v. 3p. 122–123.

KAUR, N.; KAUR, M.; SINGH, D. Fabrication of mesoporous nanocomposite of graphene oxide with magnesium ferrite for efficient sequestration of Ni (II) and Pb (II) ions: Adsorption, thermodynamic and kinetic studies. **Environmental Pollution**, v. 253, p. 111–119, 2019.

KOILRAJ, P.; SASAKI, K. Selective removal of phosphate using La-porous carbon composites from aqueous solutions: Batch and column studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 317, p. 1059–1068, jun. 2017.

KUZAWA, K. *et al.* Phosphate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as an adsorbent. **Chemosphere**, v. 62, n. 1, p. 45–52, jan. 2006.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoff. **Kungliga Svendka Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 1–39, p. 1898, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LAZZARI, F. M.; SOUZA, A. S. **Revolução Verde: Impactos Sobre Os Conhecimentos Tradicionais**. 4º Congresso Internacional de Direito e Contemporaneidade. **Anais**. Santa Maria: 4º Congresso Internacional de Direito e Contemporaneidade, 2017.

LEE, S. Y. *et al.* Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, n. June, p. 107209, 2019.

LI, M. *et al.* Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review. **Environmental Reviews**, v. 24, n. 3, p. 319–332, 2016.

LIANG, L. *et al.* Heterocoagulation of alumina and quartz studied by zeta potential distribution and particle size distribution measurements. **Powder Technology**, v. 309, p. 1–12, 2017.

LOGANATHAN, P. *et al.* Removal and recovery of phosphate from water using sorption. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 847–907, 2013.
LÓPEZ-DELGADO, A.; PÉREZ, C.; LÓPEZ, F. A. The influence of carbon content of blast furnace sludges and coke on the adsorption of lead ions from aqueous solution. **Carbon**, v. 34, n. 3, p. 423–426, 1996.

LÓPEZ-DELGADO, A.; PÉREZ, C.; LÓPEZ, F. A. Sorption of heavy metals on blast furnace sludge. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 989–996, 1998.

LOW, M. J. D. Kinetics of chemisorption of gases on solids. **Chemical Reviews**, v. 60, n. 3, p. 267–312, 1960.

MAHMOUD, M. E. *et al.* A sustainable nanocomposite for removal of heavy metals from water based on crosslinked sodium alginate with iron oxide waste material from steel industry. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 104015, 2020.

MARONEZE, M. M. *et al.* A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

MIGUEL, P. S. B. *et al.* Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos. **CES Revista**, v. 24, p. 13–29, 2010.

MOHEDANO, R. A. *et al.* High nutrient removal rate from swine wastes and protein biomass production by full-scale duckweed ponds. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 98–104, maio 2012.

NGUYEN, T. A. H. *et al.* A comparative study on different metal loaded soybean milk by-product “okara” for biosorption of phosphorus from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 291–298, 2014.

NOGUEIROL, R. C. *et al.* Tropical soils with high aluminum concentrations cause oxidative stress in two tomato genotypes. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 3, p. 73, 4 mar. 2015.

NOVAIS, R. F. DE *ET AL.* (ED.). **Fertilidade do solo**. 1° ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007.

OLIVEIRA, F. R.; SILVEIRA, C. S.; ASSIS, P. S. Análise da Lama de Alto-Forno como Insumo em Siderúrgicas e Cerâmicas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 1, p. 21–25, 2017.

OLSEN, L. *et al.* **Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate**. Washington: [s.n.].

PALÁCIO, S. M. *et al.* Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-Fenton artificial utilizadno as espécies *Lactuca Sativa* e *Artemia salina*. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 2, p. 127–134, 2012.

PANTANO, G. Recuperação de reservatórios eutrofizados por atividades antrópicas : estudos em microcosmos. p. 148, 2016.

PAULINO, W. D. **Portal hidrológico do Ceará - Resenha Diária**. Disponível em: <http://www.hidro.ce.gov.br/hidro-ce-zend/app/pagina/show/207>. Acesso em: 26 novembro. 2022.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutriente no solo - Decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 32, p. 911–920, 2008.

PENGTHAMKEERATI, P.; SATAPANAJARU, T.; CHULARUENGOAKSORN, P. Chemical modification of coal fly ash for the removal of phosphate from aqueous solution. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2469–2476, 1 set. 2008.

POHLING, R. **Reações químicas na análise de água**. 1° ed. Fortaleza: Arte Visual, 2009.

PRATT, C. *et al.* Biologically and chemically mediated adsorption and precipitation of phosphorus from wastewater. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 890–896, dez. 2012.

QIAO, H. *et al.* Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes. **Applied Surface Science**, v. 483, p. 114–122, 2019.

QUAST, K. The use of zeta potential to investigate the interaction of oleate on hematite. **Minerals Engineering**, v. 85, p. 130–137, 2016.

QUEIROZ, M. I. *et al.* Fish processing wastewater as a platform of the microalgal biorefineries. **Biosystems Engineering**, v. 115, n. 2, p. 195–202, jun. 2013.

RADJENOVIC, A.; MALINA, J. Adsorption of organic acids on blast furnace sludge. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 23, n. 2, p. 187–193, 2009.

RAM, L. C. *et al.* Management of mine spoil for crop productivity with lignite fly ash and biological amendments. **Journal of Environmental Management**, v. 79, n. 2, p. 173–187, 1 abr. 2006.

RAM, L. C.; MASTO, R. E. An appraisal of the potential use of fly ash for reclaiming coal mine spoil. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 3, p. 603–617, 1 jan. 2010.

RAM, L. C.; MASTO, R. E. Fly ash for soil amelioration: A review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. **Earth-Science Reviews**, v. 128, p. 52–74, jan. 2014.

RITTMANN, B. E. *et al.* Capturing the lost phosphorus. **Chemosphere**, v. 84, n. 6, p. 846–853, ago. 2011.

RODRIGUES, M. *et al.* The use of Vis-NIR-SWIR spectroscopy in the prediction of soil available ions after application of rock powder. **Information Processing in Agriculture**, jul. 2022.

SAHA, B.; CHAKRABORTY, S.; DAS, G. A mechanistic insight into enhanced and selective phosphate adsorption on a coated carboxylated surface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, n. 1, p. 21–26, mar. 2009.

SARTORE, N. **Gessagem e Fosfatagem: Estamos dando a devida atenção?** Disponível em: <https://agro.genica.com.br/2019/08/29/gessagem-e-fosfatagem-estamos-dando-a-devida-atencao/>. Acesso em: 26 novembro 2022.

SCATCHARD, G. the Attractions of proteins for small molecules and ions. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 51, n. 4, p. 660–672, 1949.

SCHRAMA, F. N. H. *et al.* Lowering iron losses during slag removal in hot metal desulphurisation without using fluoride. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 47, n. 5, p. 464–472, 2020.

SEGGIANI, M.; VITOLO, S. Recovery of silica gel from blast furnace slag. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 40, n. 1, p. 71–80, 2003.

SIKKA, R.; NAYYAR, V.; SIDHU, S. S. Bioaccumulation of Lead by Indian Mustard in a Loamy Sand Soil Artificially Contaminated with Lead: Impact on Plant Growth and Uptake of Metal. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 41, n. 10, p. 1257–1270, 13 maio 2010.

SILVA, J. N. S. **Siderurgia**. Belém: Instituto Federal do Pará, 2011.

SILVERSTEIN, R. M. ; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. New York: Wiley, 2005.

SINGH, S.; GARG, A. Characterisation and utilization of steel industry waste sludge as heterogeneous catalyst for the abatement of chlorinated organics by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 242, p. 125158, 2020.

SMIL, V. Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. **Annual Review of Energy and the Environment**, v. 25, p. 53–88, 2000.

SONG, S. K.; HUANG, P. M. Dynamics of Potassium Release from Potassium-Bearing Minerals as Influenced by Oxalic and Citric Acids. **Soil Science Society of America Journal**, v. 52, n. 2, p. 383–390, mar. 1988.

SOUSA, A. F. DE *et al.* Adsorption of phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminum oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 143–149, 2012.

SPARKS, D. L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. **Geoderma**, v. 100, p. 303–319, 2001.

STEEN, I. Phosphorus availability in the 21st century : Management of a non-renewable resource. **Phosphorus Potassium**, v. 217, n. 5, p. 25–31, 1998.

SWOBODA, P.; DÖRING, T. F.; HAMER, M. Remineralizing soils? The agricultural usage of silicate rock powders: A review. **Science of The Total Environment**, v. 807, p. 150976, fev. 2022.

TEMKIN, M. I.; PYZHEV, V. Kinetic of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. **Acta physicochimica**, v. 12, p. 327–356, 1940.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TIAN, D. *et al.* The need to prioritize sustainable phosphate-based fertilizers. **Soil Use and Management**, v. 36, n. 3, p. 351–354, 12 jul. 2020.

TU, Y. J. *et al.* Application of magnetic nano-particles for phosphorus removal/recovery in aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 148–154, 1 jan. 2015.

URANO, K.; TACHIKAWA, H. Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by a new adsorbent. 1. Preparation method and adsorption capability of a new adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, n. 8, p. 1893–1896, 1 ago. 1991.

VEREŠ, J. *et al.* Characterization of blast furnace sludge and removal of zinc by microwave assisted extraction. **Hydrometallurgy**, v. 129–130, p. 67–73, 2012.

VIEIRA, C. M. F. *et al.* Incorporação de lama de alto forno em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 53, p. 381–387, 2007.

WAN, C. *et al.* Simultaneous recovery of nitrogen and phosphorus from sludge fermentation liquid by zeolite adsorption: Mechanism and application. **Separation and Purification Technology**, v. 180, p. 1–12, 2017.

WANG, Z. *et al.* Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 2908–2917, 2012.

WANG, Z. *et al.* Synthesis of zeolite/hydrous lanthanum oxide composite from coal fly ash for efficient phosphate removal from lake water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 222, p. 226–234, 2016.

WEBER, J. W.; MORRIS, J. C. Equilibria and Capacities for Adsorption on Carbon. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 90, n. 3, p. 79–108, 1964.

WEBER, W. J.; MCGINLEY, P. M.; KATZ, L. E. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 1. Conceptual Basis and Equilibrium Assessments. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 10, p. 1955–1962, 1992.

WLADIMIRSKY, A. *et al.* Spectroscopic Investigations of Iron(II) and Iron(III) Oxalates. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 3, p. 445–450, 2009.

WONG, J. W. C. *et al.* Co-composting of soybean residues and leaves in Hong Kong. **Bioresource Technology**, v. 76, n. 2, p. 99–106, 2001.

WU, D. *et al.* Remarkable phosphate recovery from wastewater by a novel Ca/Fe composite: Synergistic effects of crystal structure and abundant oxygen-vacancies. **Chemosphere**, v. 266, p. 129102, mar. 2021.

XIE, J. *et al.* Green synthesis of a novel hybrid sorbent of zeolite/lanthanum hydroxide and its application in the removal and recovery of phosphate from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 423, p. 13–19, 1 jun. 2014.

YAN, H. *et al.* Phosphorus recovery through adsorption by layered double hydroxide nano-composites and transfer into a struvite-like fertilizer. **Water Research**, v. 145, p. 721–730, 15 nov. 2018.

YAO, Z. T. *et al.* A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105–121, 2015.

YEVES, E. **Suplemento Fórum Mundial da Água** Haverá água para tudo e para todos? [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://diplomatieque.org.br/wp-content/uploads/2018/03/Suplemento-FAO-Fórum-Mundial-da-Água.pdf>. Acesso em: 12 abril 2022.

YOU, X. *et al.* Phosphate removal from aqueous solutions using a hybrid fibrous exchanger containing hydrated ferric oxide nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 388–397, 2016.

YU, Y.; PAUL CHEN, J. Key factors for optimum performance in phosphate removal from contaminated water by a Fe–Mg–La tri-metal composite sorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 445, p. 303–311, maio 2015.

YUAN, Z.; PRATT, S.; BATSTONE, D. J. Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 878–883, dez. 2012.

ZHANG, B. *et al.* Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 5, p. 540–545, 1 jan. 2007.

ZHANG, Y. *et al.* Study on the mercury captured by mechanochemical and bromide surface modification of coal fly ash. **Fuel**, v. 200, p. 427–434, 2017.

ZHOU, K. *et al.* CaCO₃/Zeolite composite on simultaneous removal of ammonium and phosphate. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 24, n. 11, p. 3567–3572, 2015.