UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

IVAN RICARDO DE BARROS

INTERAÇÃO ENTRE ÍONS INORGÂNICOS E METÁLICOS EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS

CURITIBA 2022

# IVAN RICARDO DE BARROS

# INTERAÇÃO ENTRE ÍONS INORGÂNICOS E METÁLICOS EM SOLUÇÕES LÍQUIDAS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Everton Fernando Zanoelo

Coorientadora: Prof. Dra. Cristina Benincá

CURITIBA 2022

#### DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP) UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Barros, Ivan Ricardo de

Interação entre íons inorgânicos e metálicos em soluções líquidas / Ivan Ricardo de Barros. – Curitiba, 2022. 1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Everton Fernando Zanoelo Coorientadora: Prof. Dra. Cristina Benincá

1. Alumínio. 2. Compostos inorgânicos - Solubilidade. 3. Cinética química. I. Zanoelo, Everton Fernando. II. Benincá, Cristina. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de pós-Graduação em Engenharia Química VI. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE TECNOLOGIA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA - 40001016056P9

# **TERMO DE APROVAÇÃO**

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **IVAN RICARDO DE BARROS** intitulada: **Interação entre Íons Inorgânicos e Metálicos em Soluções Líquidas**, sob orientação do Prof. Dr. EVERTON FERNANDO ZANOELO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Julho de 2022.

Assinatura Eletrônica 29/07/2022 15:47:29.0 EVERTON FERNANDO ZANOELO Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica 29/07/2022 17:42:31.0 EVANDRO STEFFANI Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL)

Assinatura Eletrônica 29/07/2022 15:15:05.0 LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

### AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por permitir que eu prosseguisse na minha formação.

Ao professor Everton F. Zanoelo, e a professora Cristina Benincá, pela paciência e pela excelente orientação.

Ao professor Evandro Steffani, e ao professor Luís Ricardo Shigueyuki Kanda, pela colaboração e disponibilidade de participarem do exame de qualificação e da defesa de dissertação.

Aos colegas do LETEx.

Ao professor Marco Tadeu Grassi e sua aluna de doutorado Mayara Piovan, pela colaboração na execução dos experimentos.

Ao departamento de física pelas análises de DRX.

Aos professores do PPGEQ e do PPGQ, pelas excelentes aulas e colaborações, que tornaram possível a execução deste trabalho.

A minha família, em especial meus pais, Ireni e Osvaldo (em memória), e a minha irmã, Lucimara, pelo constante apoio e auxílio.

A minha esposa, Jéssica, por estar ao meu lado, me dando forças para continuar.

#### RESUMO

A remoção de íons inorgânicos de dispersões aquosas contendo íons metálicos pode ocorrer por reações iônicas em fase líquida envolvendo o poluente inorgânico e o íon metálico solúvel, bem como por adsorção destes íons na superfície de hidróxidos metálicos formados por reações de precipitação. O objetivo desta dissertação foi propor uma estratégia para determinação da contribuição individual dos referidos mecanismos de remoção de íons inorgânicos. O procedimento envolveu a realização de experimentos cinéticos na ausência de sólidos, exceto o complexo sólido resultante da reação de complexação entre o íon metálico e os ortofosfatos, o que evitaria a remoção do poluente por adsorção. A condição de concentração de reagentes e produtos necessária para evitar a formação de fases sólidas demandou análise da solubilidade de todos os sólidos iônicos potencialmente presentes no meio reacional. Neste sentido, para o caso particular de remoção de ortofosfatos com íons de alumínio, foram conduzidos experimentos de determinação de solubilidade do fosfato dihidrogenado de potássio, do hidróxido de alumínio e do fosfato de alumínio. Com os dados de solubilidade, obtidos a partir de soluções supersaturadas a 25 °C em diferentes pH, foram construídos diagramas de equilíbrio sólido-líquido capazes de estabelecer regiões de solubilidade de todos os íons reagentes. O fosfato dihidrogenado potássio apresentou solubilidade experimental de entre aproximadamente 1,5 e 5,1 mol L<sup>-1</sup>. A solubilidade experimental do hidróxido de alumínio manteve-se na faixa de 3,0×10<sup>-6</sup> e 1,0×10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, e a do fosfato de alumínio entre 6,8×10<sup>-5</sup> e 2,9×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Os diagramas de equilíbrio foram descritos matematicamente por solução numérica de um sistema de equações algébricas não lineares representando as diferentes reações reversíveis de hidrólise/dissociação e de dissolução dos sólidos iônicos em equilíbrio. A etapa final consistiu na execução de experimentos cinéticos em meio inicialmente homogêneo para determinação da constante de velocidade da reação de complexação entre ortofosfatos solúveis e alumínio solúvel. O modelo cinético proposto considerou uma única reação de complexação, de segunda ordem e irreversível, com constante de velocidade aproximadamente igual a 4,4×10<sup>-5</sup> L mol s<sup>-1</sup>. Os resultados cinéticos evidenciam que a reação de complexação apresenta participação mensurável na remoção de íons fosfato de meios aquosos.

Palavras-chave: íons inorgânicos, íons metálicos, ortofosfatos, alumínio, mecanismo de remoção, solubilidade, cinética, equilíbrio sólido-líquido.

### ABSTRACT

The removal of inorganic ions from aqueous dispersions containing metallic ions may happen by ionic reactions between the inorganic pollutant and soluble metallic ion in a liquid phase, as well as by adsorption of these ions on the surface of metal hydroxides formed by precipitation reactions. The aim of this dissertation was to propose a valid approach to determine the individual contribution of the mechanisms of removal of inorganic ions indicated. The procedure consisted of carrying out kinetic experiments without a solid phase, except the one containing the product of the complexation reaction between the inorganic contaminant ion and the metallic ion, which would avoid the pollutant removal by adsorption. The condition, in terms of concentration of reactants and products, necessary to avoid the presence of any solid phases demanded a preliminary step of determination of the solubility of the ionic solids expected to be found in the reacting system. For the particular case of removal of orthophosphates with aluminum ions, the solubility experiments were carried out to determine the solubility of potassium dihydrogen phosphate, aluminum hydroxide, and aluminum phosphate. The solubility data obtained from supersaturated solutions at 25 °C and different pH were used to build solid-liquid equilibrium diagrams that defined the solubility regions for all the ionic reactant species. Potassium dihydrogen phosphate showed experimental solubility between approximately 1.5 and 5.1 mol L<sup>-1</sup>. The experimental solubility of aluminum hydroxide was in the range of 3.0×10<sup>-6</sup> and 1.0×10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> and that of aluminum phosphate was between 6.8×10<sup>-5</sup> and 2.9×10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. The equilibrium diagrams were theoretically described by numerical solution of systems of non-linear algebraic equations that represent the several reversible reactions of hydrolysis/dissociation and dissolution of ionic solids at equilibrium. The final remarkable step was to perform kinetic experiments in an initial homogeneous ionic solution to determine the rate constant for the reaction between soluble orthophosphates and soluble aluminum. The proposed kinetic model considered a single, irreversible and second order reaction of complexation whose rate constant was approximately 4.4×10<sup>-5</sup> L mol s<sup>-1</sup>. The kinetic results make it evident that the complexation reaction has measurable participation in the removal of phosphate ions from aqueous media.

Keywords: inorganic ions, metallic ions, orthophosphates, aluminum, mechanism of removal, solubility, kinetics, liquid-solid equilibrium.

#### LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 2. Resultados de solubilidade do KH₂PO₄ em água a 25 °C por método espectrofotométrico (barras escuras) e gravimétrico (barras claras) em diferentes pHs no equilíbrio (pH±D.P.). Barra de erro: incerteza em S (α=0.05, N≥2); unidades de S: g por L de solvente......41
- FIGURA 4. Fração molar calculada de solutos no equilíbrio (solutos livres de solvente) em solução aquosa supersaturada em KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a 25 °C. Hipóteses: solução ideal com produto de solubilidade do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> definido pela solubilidade molar experimental em pH=4,08......43
- FIGURA 6. Logaritmo da solubilidade molar do Al(OH)₃ em água a 25 °C. Símbolos: resultados experimentais; linha sólida: resultados calculados; unidades da solubilidade molar: mol por L de solução......45
- FIGURA 7. Logaritmo da solubilidade molar do AIPO<sub>4</sub> em água a 25 °C. Símbolos: resultados experimentais; linha sólida: resultados calculados; unidades da solubilidade molar: mol por L de solução......46

- FIGURA 8. Diagramas de solubilidade calculados. Linha solida: Logaritmo da solubilidade molar do AIPO4. Linha tracejada: Logaritmo da solubilidade molar do AI(OH)3. Linha pontilhada: Logaritmo da solubilidade molar do KH2PO4; unidades da solubilidade molar: mol por L de solução. Círculos: Logaritmo da concentração inicial de KH2PO4. Quadrados: Logaritmo da concentração inicial de AI(OH)3, para os ensaios cinéticos em pH 3 e 3,5.

- FIGURA 11. Consumo de ortofosfatos totais por complexação com íons de alumínio em pH inicial 3,5. Símbolos: resultados experimentais. Linha sólida: resultados calculados com a Equação (16)......49

- FIGURA 15. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,5 e padrão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> utilizado na reação de precipitação......61
- FIGURA 16. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,5 e padrão de AI(OH)<sub>3</sub> utilizado na reação de precipitação......62

- FIGURA 19. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,0 e padrão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> utilizado na reação de precipitação......63
- FIGURA 20. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,5 e padrão de AI(OH)<sub>3</sub> utilizado na reação de precipitação......64

# LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Dados de solubilidade do fosfato dihidrogenado de potássio.	20
TABELA 2. Cinética de remoção de fosfato por expressões simplificadas	s da taxa de
pseudo primeira e segunda-ordem	31
TABELA 3. Reações de dissolução dos sólidos iônicos investigados e de	e hidrólise de
seus produtos de reação	36

# LISTA DE SÍMBOLOS

- *a*<sub>j</sub> atividade da *j*-ésima espécie
- C densidade molar da solução, mol L<sup>-1</sup>
- C<sub>j</sub> concentração da *j*-ésima espécie, mol L<sup>-1</sup>
- *F* constante de Faraday, 96487 C mol<sup>-1</sup>
- *i* corrente elétrica, A
- I força iônica, mol L<sup>-1</sup>
- k constante de velocidade
- *K*'a constante de equilíbrio em função das atividades dos reagentes
- *K*<sub>c</sub> constante de equilíbrio em função das concentrações dos reagentes
- $K_{p}$  produto de solubilidade
- *n* número de mols do cátion metálico com carga *z*, mol
- *m* massa, g
- R constante universal dos gases, J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>
- S solubilidade do sólido iônico, g  $L^{-1}$  de  $H_2O$
- $\bar{S}$  solubilidade molar do sólido iônico, mol L<sup>-1</sup> de solução
- T temperatura, K
- t tempo, s
- $t_e$  tempo para o sistema atingir o equilíbrio ( $\Delta pH/\Delta t < 10^{-4}$  pontos s<sup>-1</sup>), s
- *x<sub>j</sub>* fração molar da *j*-ésima espécie
- *z<sub>j</sub>* carga da *j*-ésima espécie

# Letras Gregas

- $\Delta G^0$  variação da energia de Gibbs padrão da reação, J mol<sup>-1</sup>
- η coeficiente de atividade da *j*-ésima espécie
- $\eta$  eficiência farádica

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1 ÍONS INORGÂNICOS	16
2.2 SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS IÔNICOS	17
2.2.1 Fatores que afetam a solubilidade de sólidos	21
2.3 MÉTODOS DE MEDIDA DE SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS	23
2.4 REMOÇÃO DE ÍONS DE EFLUENTES LÍQUIDOS	25
2.4.1 Fatores que afetam os processos de remoção	28
2.5 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NUTRIENTES	29
3 MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1 REAGENTES	32
3.2 EXPERIMENTOS	32
3.2.1 Ensaios de solubilidade	32
3.2.2 Ensaios cinéticos	34
3.2.3 Métodos de quantificação e caracterização	35
3.3 CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO	36
3.4 CÁLCULOS DE CINÉTICA QUÍMICA	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5 CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS	53
ANEXOS	61

### 1 INTRODUÇÃO

A presença de altas concentrações de íons inorgânicos como sulfatos, sulfitos, sulfetos, fluoretos, nitratos e fosfatos em corpos d'água está diretamente ligada ao descarte de efluentes líquidos provenientes de atividades industriais, domésticas e agrícolas. Quando em excesso nos efluentes, estes íons caracterizam-se como poluentes a serem removidos por aplicação de diferentes técnicas de tratamento de resíduos líquidos.

Os métodos tipicamente aplicados com este propósito podem ser essencialmente classificados em biológicos e físico-químicos. Os primeiros são em geral preferidos por apresentarem menor custo e reduzida dificuldade de aplicação. Por outro lado, devido aos avanços tecnológicos recentes, as técnicas físico-químicas vêm ganhando atenção em função de proporcionarem maior eficiência de remoção e menor geração de resíduos, com um custo competitivo quando comparada à primeira classe de métodos. Dos procedimentos usuais disponíveis para remoção de poluentes inorgânicos pertencentes ao último grupo, destacam-se a coagulação e a eletrocoagulação.

Essas técnicas são bem estabelecidas e têm eficiência bem documentada para a remoção de todos os tipos de íons anteriormente reportados. Os princípios da coagulação e eletrocoagulação são essencialmente os mesmos e consistem na formação de espécies iônicas na solução. No caso da primeira metodologia, isto ocorre devido à hidrólise de um sal metálico adicionado ao efluente aquoso, enquanto na segunda por eletrólise *in situ* envolvendo eletrodos metálicos. A fração insolúvel dos íons metálicos gerados é responsável pela remoção do íon inorgânico solúvel por interações do tipo adsorbato-adsorvente, enquanto a fração solúvel remove o poluente por reações iônicas ou de complexação em fase líquida entre o íon metálico e o íon inorgânico poluente.

Neste contexto, o principal aspecto destas operações que demanda ulterior entendimento é a contribuição de cada mecanismo reportado para a remoção observada do íon inorgânico. A resposta a esta questão tem impacto direto na correta descrição da cinética de remoção do íon inorgânico e, por consequência, nas estratégias de modelagem e otimização destas operações. Desta forma, este trabalho tem por objetivo propor uma estratégia de determinação das contribuições individuais dos mecanismos especificados, particularmente aplicada para a remoção de ortofosfatos por íons de alumínio.

O procedimento envolveu uma etapa preliminar de determinação da solubilidade dos sólidos iônicos que teoricamente poderiam estar presentes em um meio reacional com água como solvente, contendo ortofosfatos como íon inorgânico e alumínio como íon metálico. Em particular, foi determinada a solubilidade do fosfato dihidrogenado de potássio como fonte de ortofosfatos (íon inorgânico), do hidróxido de alumínio como fonte de íons de alumínio (íon metálico) e do fosfato de alumínio como possível produto das reações iônicas e de precipitação no sistema reacional sob investigação. Uma vez definidos estes diagramas de equilíbrio sólido-líquido em diferentes pH, experimentos de remoção de ortofosfatos foram conduzidos em condições de reação inicialmente homogêneas (i.e., na ausência de fases sólidas, exceto a formada pelo complexo insolúvel desejado) em um reator batelada ideal e isotérmico. Os dados cinéticos foram utilizados para definição da constante de velocidade da reação iônica envolvida, o que permite definir a contribuição dos diferentes mecanismos de remoção de fosfato em um meio reacional que envolvesse a ulterior remoção do íon inorgânico em questão, na presença de sais insolúveis metálicos.

### 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ÍONS INORGÂNICOS

Íons inorgânicos são de ocorrência natural no solo e corpos aquáticos. Entretanto, atividades antropogênicas intensivas (industriais, agrícolas, de pecuária e geração de esgoto doméstico) têm causado graves desequilíbrios naturais e elevado o nível de concentração destas espécies, que neste contexto passam a ser considerados potenciais poluentes (BOUWMAN; BEUSEN; BILLEN, 2009; FILIPPELLI, 2002).

Os tipos de íons poluentes inorgânicos mais comuns podem ser classificados em nutrientes (exemplo: nitrato e fosfato), ânions metálicos (exemplo: cromato e arseniato), metais complexados (exemplo: ferricianeto) e ânions de preocupação emergente (exemplo: fluoretos). Alguns destes íons apresentam certa toxicidade mesmo em baixas concentrações, mas todos em geral alteram de alguma forma as condições físico-químicas dos ambientes (CAMARGO; ALONSO, 2006; CHEN et al., 2020).

No caso particular de íons definidos como nutrientes, seu excesso no meio ambiente é causado por fontes difusas. Em um ambiente rural, as maiores fontes são o processo de lixiviação do solo, enriquecido intencionalmente com o excesso de nutrientes inorgânicos e não intencionalmente com o descarte incorreto de fertilizantes agrícolas (CRINI; LICHTFOUSE, 2019). Em alguns tipos de solos, a grande quantidade de fertilizante é justificada pela indisponibilidade natural de sais solúveis assimiláveis pelas plantas (BOUWMAN; BEUSEN; BILLEN, 2009), o que em geral estimula a grande utilização de fósforo (disponível para as plantas na forma de fosfato) que é por consequência parcialmente carreado para corpos aquáticos onde se acumula de forma não natural (LIU et al., 2008).

Em áreas urbanas, o acúmulo de íons inorgânicos nutrientes está fortemente associado à excessiva geração e incorreto descarte de resíduos domésticos, tipicamente ricos em nitratos e fosfatos (SMIL, 2000; BELLO; HANIFFAH, 2021). Ambas as causas citadas estão estreitamente vinculadas ao modelo de urbanização e a grande densidade populacional, aspectos que não apresentam tendência de mudança. No que se refere aos fosfatos em particular, sua principal origem em ambientes urbanos é atribuída aos detergentes a base de tripolifosfato de sódio (Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) (SMIL, 2000; LIU et al., 2008).

Atividades industriais também contribuem significativamente para a poluição por íons inorgânicos nutrientes. No caso de indústrias alimentícias, os nutrientes encontram-se nas matérias-primas e são solubilizados em água durante o processamento, ou estão presentes no detergente usado em grande quantidade nas operações de higienização. De qualquer modo, em função do grande volume de resíduos (BELLO; HANIFFAH, 2021; HASAN et al., 2021; RACINE et al., 2021), mesmo que eles contenham baixas concentrações de íons inorgânicos, a necessidade de tratamento rigoroso dos efluentes para o propósito de controle deste tipo de poluente é imprescindível.

No meio ambiente, o potencial poluente de íons inorgânicos é atribuído a diversas causas. Por exemplo, nitratos e sulfatos em meio aquoso interagem entre si causando acidificação do meio, incrementando a solubilidade de íons tóxicos como o alumínio (CAMARGO; ALONSO, 2006). No caso particular dos íons fosfatos, objetos desta dissertação, sua presença em corpos hídricos está tipicamente ligada ao crescimento descontrolado de algas, denominada eutrofização (CHEN et al., 2014; WEINER et al., 2001). Este fenômeno ocasiona a diminuição das concentrações de oxigênio dissolvido e a consequente morte de espécies aquáticas (FILIPPELLI, 2002; LIU et al., 2008).

### 2.2 SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS IÔNICOS

A solubilidade pode ser definida como a quantidade máxima de um soluto dissolvido em um solvente em estado de equilíbrio químico (CALVERT, 1990; NORDSTRÖM, 2008). O equilíbrio químico é caracterizado pela igualdade das taxas direta e inversa de reação, o que estabelece uma condição em que não mais ocorre alteração nas concentrações dos componentes envolvidos na reação (HARRIS, 2009; STUMM; MORGAN, 1996).

No presente trabalho, o sistema reacional envolve reações reversíveis de dissolução/precipitação e reações de hidrólise e dissociação. Neste sentido, a solubilidade pode ser estimada por cálculos de equilíbrio envolvendo um número de equações algébricas não lineares idêntico ao número de reações envolvidas (incluindo-se a reação de dissociação da água no caso da reação de dissolução gerar

ânions hidroxila) e uma equação adicional de balanço material (de forma a garantir que a soma das concentrações dos íons gerados pela reação de dissolução seja igual à solubilidade do sólido iônico), tendo como incógnitas as concentrações das espécies solúveis.

As expressões algébricas para as reações de hidrólise e dissociação apresentam a forma geral representada pela Equação (1), para uma reação genérica R1:

$$\alpha A + \beta B \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} \delta C \tag{R1}$$

$$K'_{a} = \frac{(a_{C})^{\delta}}{(a_{A})^{\alpha}(a_{B})^{\beta}} \tag{1}$$

Onde  $K'_a$  é a constante de equilíbrio da reação em função das atividades dos reagentes e produtos ( $a_A$ ,  $a_B$  e  $a_C$ ).

As atividades dos reagentes dependem do estado de referência. Para líquidos, o estado de referência é tipicamente líquido puro em sua pressão de vapor (SANDLER, 1977; STUMM; MORGAN, 1996), o que define a atividade de uma determinada espécie como o produto de sua fração molar ( $x_A$ ,  $x_B$  e  $x_C$ ) pelo seu coeficiente de atividade ( $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  e  $\gamma_C$ ). Neste sentido, a Equação (1) pode ser reescrita como:

$$K'_{a} = \frac{(\gamma_{C})^{\delta}}{(\gamma_{A})^{\alpha}(\gamma_{B})^{\beta}} \frac{(x_{C})^{\delta}}{(x_{A})^{\alpha}(x_{B})^{\beta}}$$
(2)

ou

$$K'_{a} = \frac{(\gamma_{C})^{\delta}}{(\gamma_{A})^{\alpha}(\gamma_{B})^{\beta}} \frac{(C_{C})^{\delta}}{(C_{A})^{\alpha}(C_{B})^{\beta}} C^{\delta - \alpha - \beta}$$
(3)

Sendo  $C_A$ ,  $C_B$  e  $C_C$  as concentrações molares das espécies, e C a densidade molar da solução.

No caso de soluções diluídas, a densidade molar da solução aproxima-se da densidade do solvente (aproximadamente constante), razão pela qual encontram-se

expressões para *K'a* independentes de *C* (Equação 5) (BARROW, 1988; SANDLER, 1977; STUMM; MORGAN, 1996), pois:

$$\frac{K'_{a}}{C^{\delta-\alpha-\beta}} = cte = \frac{(\gamma_{C})^{\delta}}{(\gamma_{A})^{\alpha}(\gamma_{B})^{\beta}} \frac{(C_{C})^{\delta}}{(C_{A})^{\alpha}(C_{B})^{\beta}}$$
(4)

ou:

$$K_a = \frac{(\gamma_C)^{\delta}}{(\gamma_A)^{\alpha}(\gamma_B)^{\beta}} \frac{(C_C)^{\delta}}{(C_A)^{\alpha}(C_B)^{\beta}}$$
(5)

Considerando-se que nesta condição, os coeficientes de atividade tendem a unidade, o que define que os íons presentes na solução têm pouca interação entre si (solução ideal), a Equação (5) é ulteriormente reduzida para:

$$K_c = \frac{(C_c)^{\delta}}{(C_A)^{\alpha} (C_B)^{\beta}} \tag{6}$$

Onde  $K_c$  é a constante de equilíbrio da reação em função das concentrações dos reagentes e produtos. Frequentemente, a literatura reporta o logaritmo negativo das constantes de equilíbrio  $K_c$  para definir o estado de equilíbrio de uma determinada reação de dissociação ou hidrólise.

Para reações de precipitação/dissolução, as relações de equilíbrio são definidas de forma análoga às expressões anteriormente reportadas, exceto pelo fato de que a concentração do reagente sólido, que resulta na formação dos compostos solúveis, é negligenciada por tratar-se de uma constante igual à densidade molar do sólido precipitado/dissolvido. Sendo assim, no caso de soluções ideais, o produtório das concentrações dos íons gerados elevados aos seus respectivos coeficientes estequiométricos são iguais a uma constante, definida como produto de solubilidade do sólido ( $K_p$ ).

Na literatura, um sólido iônico pode ter sua solubilidade reportada diretamente em unidades de concentração ou pode ser estimada a partir do produto de solubilidade. No caso de eletrólitos pouco solúveis como hidróxido de alumínio e o fosfato de alumínio, a informação mais tipicamente disponível é o produto de solubilidade. Para os referidos eletrólitos, os produtos de solubilidade são aproximadamente 1,1×10<sup>-33</sup> até 4,6×10<sup>-33</sup> para o hidróxido de alumínio (GAYER; THOMPSON; ZAJICEK, 1958; XIAO; ZHANG; LEE, 2008) e 1,0×10<sup>-20</sup> para o fosfato de alumínio (LIDE et al., 2003; RUMBLE, 2018). Entretanto, eletrólitos moderadamente a altamente solúveis, como o fosfato dihidrogenado de potássio (HAN et al., 2012), têm sua solubilidade apresentada em unidades de concentração, como evidenciado na Tabela 1. No caso de sólidos que têm sua solubilidade influenciada pelo pH, por razões que serão explicadas detalhadamente na próxima seção, considera-se que a solubilidade reportada é aquela no pH de equilíbrio de dissolução.

S (g/L de H <sub>2</sub> O)	Método	Referência
244,7	solubilização do último	(BARATA; SERRANO, 1997;
	cristal	MULLIN; AMATAVIVADHANA, 1967)
241,7	-	(MULLIN; AMATAVIVADHANA, 1967)
250,7	-	(JOSHI; ANTONY, 1980)
248,2	-	(HAYNES, 2014)
246,5	equilíbrio sólido-líquido	(HAN et al., 2012)
253,8	equilíbrio sólido-líquido	(ZHOU et al., 2020)
251,7	equilíbrio sólido-líquido	(HAN et al., 2009)
246,7	precipitação induzida	(JOSHI; PAUL, 1974)

TABELA 1. Dados de solubilidade do fosfato dihidrogenado de potássio.

De acordo com a literatura (MASTERTON; SLOWINSKI; STANITSKI, 1990), para um eletrólito genérico  $A_x B_y(s)$  dissolvendo-se de acordo com a reação R2, representada por uma relação de equilíbrio dada pela Equação (7), a solubilidade expressa em mol por L de solução e o produto de solubilidade relacionam-se como definido pela Equação (8).

$$A_{x}B_{y} \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} xA^{y+} + yB^{x-} \tag{R2}$$

$$K_p = (C_{A^{y+}})^x (C_{B^{x-}})^y$$
(7)

$$K_p = (x\bar{S})^x (y\bar{S})^y \tag{8}$$

Por razões que serão detalhadas no Capítulo de "Resultados e Discussões" a Equação (8) tem sua aplicabilidade limitada ao caso de dissolução de sólidos iônicos que geram íons neutros, ou íons ácidos e básicos que estão predominantemente presentes no pH para o qual pretende-se relacionar estas variáveis.

2.2.1 Fatores que afetam a solubilidade de sólidos.

A solubilidade está ligada ao equilíbrio de energias entre os íons, que sofrerá interferência do solvente, podendo levar à solvatação do soluto. Fatores como temperatura, pressão e pH interferem no equilíbrio de energia do sistema, alterando assim a solubilidade (KÖNCZÖL; DARGÓ, 2018; NORDSTRÖM, 2008). A temperatura está ligada diretamente à entalpia da reação, que altera a energia de Gibbs, alterando o estado de equilíbrio do sistema, e por consequência a constante de equilíbrio da reação de dissolução, ou de reações simultâneas que ocorrem em fase líquida (PALMER; WESOLOWSKI, 1993). A relação entre constante de equilíbrio e temperatura pode ser demonstrado pela Equação (9) (CHARLES G. HILL, 2014).

$$K'_{a} = exp\left(\frac{-\Delta G^{0}}{RT}\right) \tag{9}$$

Onde  $K'_a$  é a constante de equilíbrio,  $\Delta G^o$  a variação da energia de Gibbs, Ra constante universal dos gases e T a temperatura. O efeito da temperatura sobre a solubilidade do hidróxido de alumínio é, por exemplo, evidenciado no trabalho de Palmer e Wesolowski (1992). Em sistemas reacionais líquidos, como o presentemente investigado, a pressão do sistema tem influência negligenciável sobre o equilíbrio, porém o pH e a força iônica podem impactar nas concentrações de equilíbrio. O efeito do pH é, na realidade, atribuído a uma causa mais ampla de existência de reações simultâneas à de dissolução (ocorrendo em fase líquida). No caso particular do pH causar alterações no equilíbrio de dissolução, significa que uma ou mais das reações em questão, incluindo a de dissolução, envolvem formação de prótons (cátion hidrônio) ou ânions hidroxila.

Em função do exposto, pode-se inferir, sem grande dificuldade, que tipo de sólido iônico terá sua solubilidade afetada pelo pH. Em particular, isto ocorrerá e poderá ser prontamente observado, se a reação de dissolução gera prótons ou ânions

hidroxila, como no caso da reação R3, de dissolução do hidróxido de alumínio. Ainda se os íons gerados pela dissolução forem ácidos (liberam prótons em reações de hidrólise) ou básicos (liberam ânions hidroxila em reações de hidrólise), o sal terá sua solubilidade influenciada pelo pH.

Nesta dissertação, todos os sólidos iônicos investigados (fosfato dihidrogenado de potássio, hidróxido de alumínio e fosfato de alumínio) têm dependência da solubilidade com o pH. Por exemplo, o fosfato dihidrogenado de potássio dissolve-se em água formando um íon neutro K<sup>+</sup> e um íon ácido H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, enquanto o hidróxido de alumínio gera um íon ácido Al<sup>3+</sup> (ver reações R3 e R4) (MASTERTON; SLOWINSKI; STANITSKI, 1990).

$$Al(OH)_3(s) \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Al^{3+} + 3OH^- \tag{R3}$$

$$Al^{3+} + H_2 0 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Al(OH)^{2+} + H^+ \tag{R4}$$

Retornando ao caso específico do hidróxido de alumínio, o efeito do pH sobre sua solubilidade é amplamente evidenciado em diagramas de equilíbrio sólido-líquido, onde o logaritmo negativo da solubilidade molar é tipicamente reportado em função do pH (COSTA et al., 2021; WESOLOWSKI; PALMER, 1994; XIAO; ZHANG; LEE, 2008). A literatura, inclusive, reporta equações para cálculo das concentrações das diferentes espécies iônicas contendo alumínio, presentes na fase líquida e geradas pela dissolução deste hidróxido, em função do pH (XIAO; ZHANG; LEE, 2008). A soma das concentrações destas espécies determina a solubilidade do hidróxido de alumínio.

A força iônica (*I*) é outro fator que pode ter efeito importante sobre a solubilidade de um sólido iônico. A força iônica é uma medida da concentração total de íons em uma solução, como pode ser observado pela Equação (10) (BARROW, 1988; SANDLER, 1977; STUMM; MORGAN, 1996).

$$I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{J} \left[ \left( z_{j} \right)^{2} C_{j} \right]$$
(10)

Onde *I* a força iônica,  $z_j$  sendo a carga da *j*-ésima espécie e  $C_j$  a concentração da *j*-ésima espécie.

Este fator tem influência mais marcante sobre a solubilidade de eletrólitos altamente solúveis que estabelecerão um caráter de não idealidade para a solução formada por sua dissolução. Em particular este efeito é determinado pela dependência do coeficiente de atividade individual de uma espécie iônica com a força iônica, por exemplo, como estabelecido pela equação clássica de Debye-Hückel (BARROW, 1988; SANDLER, 1977; STUMM; MORGAN, 1996).

De qualquer maneira, a literatura também aponta o efeito da força iônica (*I*) sobre a solubilidade de sólidos iônicos menos solúveis, como, por exemplo, o hidróxido de alumínio (PALMER; WESOLOWSKI, 1992). A dependência das constantes de equilíbrio de reações de hidrólise de espécies iônicas (exemplo: ferro, alumínio e seus produtos de hidrólise) com a força iônica (PALMER; WESOLOWSKI, 1992; STEFÁNSSON, 2007) também revela a importância deste fator sobre a solubilidade de sólidos iônicos que geram íons ácidos ou básicos.

# 2.3 MÉTODOS DE MEDIDA DE SOLUBILIDADE DE SÓLIDOS

Os métodos de medida de solubilidade podem ser classificados em duas grandes classes: *i*) métodos cinéticos, os quais avaliam a concentração de soluto no momento em que ocorre a dissolução do último cristal ou a precipitação de forma induzida do primeiro cristal; *ii*) métodos termodinâmicos, os quais avaliam a concentração do soluto em excesso (solução supersaturada), com o sólido em equilíbrio com a solução (KÖNCZÖL; DARGÓ, 2018).

O método cinético de dissolução do último cristal consiste na adição de uma massa conhecida de soluto ao solvente de modo a gerar uma dispersão à temperatura constante. Na sequência, uma ulterior quantidade de solvente é lentamente adicionada à dispersão uniforme e isotérmica até que se dissolvam todos os cristais. Neste método, é importante que se tenha um rigoroso controle da quantidade de solvente adicionada, o que está vinculado à determinação precisa do momento em que ocorre a dissolução completa do sólido. Neste sentido, embora muitos dados de solubilidade por aplicação deste método definam este tempo por observação visual da transição da dispersão para solução, eventualmente sob condições não isotérmicas (BARATA; SERRANO, 1997), a melhor aplicação do método ocorre quando o desaparecimento do último cristal é monitorado por algum método óptico automatizado (HAO; WANG; WANG, 2004).

Uma técnica semelhante, muito empregada na determinação de solubilidade em água de fármacos, é a precipitação do primeiro cristal. Neste caso, o soluto está inicialmente solubilizado no solvente, próximo do limite de solubilidade, e sua precipitação será induzida pela adição de um solvente orgânico, no qual o soluto possua uma solubilidade essencialmente menor que na água (KÖNCZÖL; DARGÓ, 2018), ou pela adição de um cristal de soluto a uma solução super saturada (JOSHI; PAUL, 1974). Também neste método, por razões óbvias, o monitoramento preciso da formação do primeiro cristal é determinante para a acurácia dos resultados de solubilidade obtidos.

Os métodos termodinâmicos envolvem a solubilização de um soluto em excesso (dispersão) em solvente puro. O ensaio de solubilidade é conduzido sob contínua agitação, a temperatura e pressão constantes, pelo tempo necessário para que se atinja o equilíbrio. Uma vez estabelecido o equilíbrio, é necessário realizar uma etapa de filtração da dispersão para quantificação do soluto no filtrado, o qual caracteriza-se como uma solução saturada (HAN et al., 2012; ZHOU et al., 2020). A necessidade de que a medida de solubilidade seja realizada no equilíbrio faz com que o tempo de execução do experimento seja elevado. A maioria dos dados de solubilidade reportados na literatura são baseados neste princípio (JAIN; SONI; RAWLINS, 2012).

A solubilidade cinética costuma ser maior que a solubilidade termodinâmica, pois na primeira classe de métodos a medida de solubilidade é feita antes do sistema atingir o equilíbrio (BARATA; SERRANO, 1997; DI; KERNS, 2016). De acordo com a literatura, esta peculiaridade das técnicas cinéticas de medida de solubilidade também dificulta a investigação de parâmetros que interferem na solubilidade. A outra principal desvantagem dos primeiros métodos em relação aos segundos, em especial no que se refere ao método de precipitação do primeiro cristal, é o erro adicional de medida causado pela adição do solvente orgânico (DI; KERNS, 2016).

Ambos os métodos podem ser somados a métodos analíticos para quantificação da concentração do soluto. Dentre estes, o mais generalista é o método gravimétrico, o qual consiste em medir a massa da solução saturada ou filtrado, remover o solvente da solução por secagem e pesar o sólido residual em balança analítica. A solubilidade é calculada como a razão entre a massa de sólido seco e a massa de filtrado subtraída da massa de soluto. Embora este método analítico seja simples e eficiente, requer um tratamento complexo de dados para o caso de haver aditivos na solução, como soluções tampão ou ácidos e bases diluídas para ajuste do pH, pois nestes casos a massa seca poderá ser incrementada. Uma dificuldade ulterior deste procedimento é que solutos pouco solúveis necessitam de grandes volumes de solução a fim de gerarem quantidades de sólido que possam ser pesados precisão. Neste sentido, técnicas de análise alternativas, com como espectrofotométricas, cromatográficas, volumétricas e espectrométricas são preferidas (WESOLOWSKI; PALMER, 1994; XIAO; ZHANG; LEE, 2008).

# 2.4 REMOÇÃO DE ÍONS DE EFLUENTES LÍQUIDOS

Pode-se dividir os métodos de remoção de íons entre físicos, químicos e biológicos. A escolha do tipo individual de tratamento a ser aplicado, ou da combinação entre estes, dependerá do tipo de poluente, das características do efluente e dos limites legais de emissão do contaminante (CRINI; LICHTFOUSE, 2019).

De forma sucinta, pode-se dizer que os processos biológicos usam meios de cultura que são capazes de degradar os poluentes presentes no efluente, principalmente matéria orgânica e compostos nitrogenados, mas também compostos persistentes como fármacos, pesticidas e corantes, ainda que com eficiência bastante limitada. De fato, por esta razão, e para otimização da operação nos biorreatores, são em geral combinados com métodos físico-químicos (COSTA et al., 2021). Em geral, o tratamento biológico tem custo baixo e não envolve grandes dificuldades operacionais, exceto o controle das condições do reator biológico de forma que alterações de pH, temperatura e nutrientes não causem estresse suficiente para causar morte dos microrganismos. Entretanto, há necessidade de tratamento do lodo biológico que tipicamente apresenta alta carga de nutrientes (CRINI; LICHTFOUSE, 2019; HASAN et al., 2021).

Os tratamentos físico-químicos possuem uma variedade maior de aplicações e vêm recebendo maior atenção. Inserem-se nesta categoria, as operações de filtração e oxidação, bem como coagulação e eletrocoagulação. Estas duas últimas serão discutidas em detalhe nos próximos parágrafos por estarem vinculadas ao objeto da presente dissertação, principalmente no contexto de remoção de íons inorgânicos. A coagulação é um método de purificação bastante usado nos sistemas de tratamento de esgoto e remediação de efluentes. O sedimentador, onde ocorre a coagulação, não requer grandes custos de operação e instrumentação, pois basicamente necessita a adição de um agente floculante ou coagulante. Os agentes coagulantes mais usados são os sais à base de alumínio e de ferro, que em água formam cátions, e hidróxidos solúveis e insolúveis, destes metais (DIAMADOPOULOS; BENEDEK, 1984; DUAN; GREGORY, 2003; GU et al., 2009).

Na faixa de pH entre aproximadamente 5 e 9, as partículas dispersas contidas no efluente ficam carregadas negativamente, pois neste estado o pH da água está acima do ponto isoelétrico. Assim, a matéria poluente se estabiliza como coloides que não se agregam. Os agentes coagulantes desestabilizam este sistema, aumentando a força iônica, agregando as partículas na forma de flocos que servem como adsorvente para os contra íons (ânions do coagulante) (GU et al., 2009) e poluentes (DUAN; GREGORY, 2003). No que se refere especificamente a íons inorgânicos poluentes, além de serem removidos por adsorção como qualquer outro contaminante solúvel, a remoção também acontece por um mecanismo químico adicional que envolve reações iônicas ou de complexação entre estes íons e os cátions metálicos solúveis gerados pela adição do coagulante. O produto das reações iônicas é um complexo (sólido iônico pouco solúvel) que, juntamente com o adsorvente, sedimenta em velocidade adequada para atender às especificações de tratamento do efluente (FRANCISCO; DEMPSEY; MATHESON III, 1976). Em resumo, a coagulação apresenta-se eficiente na remoção de matéria orgânica e inorgânica, solúvel e insolúvel, incluindo íons inorgânicos como ortofosfatos (DIAMADOPOULUS; BENEDEK, 1984), contribuindo para a redução da demanda química e biológica de oxigênio. Como desvantagens deste tratamento físico-químico, destacam-se o emprego de reagentes não reutilizáveis e geração de lodo (CRINI; LICHTFOUSE, 2019).

Na eletrocoagulação ocorre geração *in situ* de íons metálicos no ânodo, frequentemente de ferro ou alumínio, embora possam ser utilizados outros metais como manganês e zinco (MOUSSA et al., 2017; AL-RAAD; HANAFIAH, 2021). A eletrólise em ânodos de alumínio gera invariavelmente alumínio trivalente (reação R5), enquanto a mesma reação envolvendo ânodos de ferro tipicamente forma uma mistura de íons ferrosos e férricos. A remoção dos poluentes, incluindo íons sulfeto, fluoreto, arseniato e fosfatos (HAKIZIMANA et al., 2017), ocorre de forma semelhante

aos mecanismos anteriormente apresentados de tratamento do efluente por coagulação, bem como por oxirredução nos eletrodos, a depender da afinidade dos grupos funcionais do poluente em ceder ou receber elétrons (PEREIRA et al., 2021). Reações tipo-Fenton também podem ocorrer neste tipo de sistema se o cátodo for de ferro e o efluente for borbulhado com ar. Nesta condição, o oxigênio tenderá a sofrer redução no cátodo formando peróxido de hidrogênio, um fenômeno extensivamente reportado na literatura, especialmente com cátodos inertes de carbono e platina (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

$$Al(s) \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Al^{3+} + 3e^{-} \tag{R5}$$

A eletrocoagulação é, em geral, considerada mais eficiente do que a coagulação, talvez devido aos mecanismos adicionais de remoção de poluentes quando comparados aos esperados na coagulação, ou a uma excessiva dosagem de coagulante.

A dosagem requerida do coagulante na eletrocoagulação pode ser feita por manipulação do tempo de eletrólise, para uma dada corrente elétrica *i*, utilizando-se a equação de Faraday (COSTA et al., 2021; HAKIZIMANA et al., 2017):

$$n = \frac{\eta i t}{zF} \tag{11}$$

Onde *n* é número de mols do cátion metálico com carga *z* liberado para o efluente, tipicamente Al<sup>3+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, *t* é o tempo em segundos e *F* é a constante de Faraday (96487 C mol<sup>-1</sup>). Entretanto, a quantidade real alimentada pode ser superior ou inferior à desejada devido às incertezas associadas ao parâmetro  $\eta$  da Equação (11) (conhecida como eficiência farádica, rendimento farádico, eficiência de carga, eficiência de corrente, ou rendimento de carga). Por exemplo, no caso do alumínio, sabe-se que  $\eta$  pode exceder a unidade devido à oxidação química do metal que pode ser severa em condições ácidas ou básicas, e que pode ainda ser acentuada pelo tipo de eletrólito de suporte empregado, frequentemente utilizado nesta operação para reduzir a condutividade elétrica do meio e diminuir a diferença de potencial requerida para operar na corrente desejada (COSTA et al., 2021).

A formação de lodo e o custo da eletrocoagulação, ambos aspectos fortemente dependentes da condição de operação, podem consistir em desvantagens significativas em relação à coagulação (CRINI; LICHTFOUSE, 2019). De qualquer maneira, ressalta-se que inúmeros são os estudos de remoção de íons inorgânicos, incluindo ortofosfatos, com eletrocoagulação (BEKTAS et al., 2004; KHATIBIKAMAL et al., 2010; LACASA et al., 2011; MURUGANANTHAN; BHASKAR RAJU; PRABHAKAR, 2004), revelando a potencial aplicação desta técnica para os propósitos da presente dissertação.

Um último elemento importante de interesse, relacionado a estas técnicas e aos interesses desta dissertação, especialmente à coagulação, é que a dosagem recomendada de alumínio é de aproximadamente 1,4 a 1,8 mols por mol de ortofosfatos presente no efluente (DIAMADOPOULUS; BENEDEK, 1984; FRANCISCO; DEMPSEY; MATHESON III, 1976). Esta característica da operação, prontamente revela que a remoção de ortofosfatos com sais de alumínio por coagulação não ocorre exclusivamente por complexação, caso contrário haveria a demanda de uma proporção estequiométrica de 1:1 para estes reagentes, como definido pela reação R6.

$$Al^{3+} + H_n PO_4^{n-3} \to AlPO_4(s) + nH^+$$
(R6)

Supondo que a contribuição da complexação é desprezível para remoção dos íons fosfatos, esta informação revela que cada 1,4 a 1,8 mols de alumínio alimentado no efluente gera uma área superficial de hidróxido de alumínio amorfo que remove 1 mol de ortofosfatos solúveis por adsorção.

### 2.4.1 Fatores que afetam os processos de remoção

A coagulação possui forte dependência do coagulante escolhido. Ainda que se observem avanços no desenvolvimento de novos materiais para este fim, os coagulantes mais comuns são os sais de alumínio (ZHENG et al., 2011; RITIGALA et al., 2021). A principal característica almejada em um agente coagulante é a capacidade de neutralizar cargas, e por consequência agregar matéria dispersa (MOUSSAS; ZOUBOULIS, 2008).

As condições físico-químicas em que o tratamento é aplicado têm influência importante sobre a eficiência de remoção de poluentes por esta técnica (ZULARISAM et al., 2009; ZHENG et al., 2011). Os fatores com maior efeito são o pH, velocidade e tempo de agitação, dose de agente coagulante e em caso de efluentes reais, a quantidade de matéria orgânica e demanda química de oxigênio (MOUSSAS; ZOUBOULIS, 2008; ZULARISAM et al., 2009; ZHENG et al., 2011). Ainda que a literatura seja vasta sobre efeito de variáveis de processo sobre a eficiência de remoção de poluentes para esta operação, uma análise dos mecanismos de remoção (exaustivamente discutidos anteriormente) permite indicar de forma genérica que toda a variável que afeta a cinética de reações químicas e a adsorção terá influência sobre a taxa de remoção dos poluentes por coagulação.

Existe uma maior complexidade para a avaliação dos fatores envolvidos na remoção de íons por eletrocoagulação, pois este método combina mecanismos eletroquímicos, químicos e físicos. (HAKIZIMANA et al., 2017). De qualquer maneira, excluindo a questão cinética, os efeitos mais comumente avaliados são o do pH, temperatura, corrente, diferença de potencial e concentração do eletrólito de suporte (BEKTAS et al., 2004; CHEN et al., 2014; COSTA et al., 2021; DUBRAWSKI; MOHSENI, 2013; ELAZZOUZI; HABOUBI; ELYOUBI, 2017; HAKIZIMANA et al., 2017; KOBYA et al., 2010; LACASA et al., 2011; OMWENE; KOBYA, 2018; SHALABY et al., 2014; TCHAMANGO et al., 2010).

# 2.5 CINÉTICA DE REMOÇÃO DE NUTRIENTES

A cinética de remoção de íons nutrientes de matrizes aquosas depende em alguns aspectos do método de remoção aplicado. Por exemplo, no caso de remoção por coagulação, a concentração inicial de um dos reagentes primários (cátions metálicos) é condicionada à dosagem do sal metálico escolhido como coagulante, enquanto que na eletrocoagulação é função da corrente aplicada e do tipo de eletrodo utilizado (NAZARIAN; DESCH; THIEL, 2021). Dentre os pontos em comum entre os métodos indicados, cita-se que a temperatura, pH, concentração dos íons contaminantes e de íon metálico são em geral variáveis cinéticas importantes (SHALABY et al., 2014).

Um elemento complicador da descrição cinética dos processos citados é que a remoção dos íons contaminantes pode ocorrer simultaneamente por diferentes

mecanismos, como adsorção, complexação e/ou precipitação e por oxidação e/ou redução (COSTA et al., 2021; HAKIZIMANA et al., 2017). Via de regra os fenômenos estão correlacionados, tornando o desenvolvimento matemático difícil, além de demandar uma etapa não trivial de levantamento dos dados necessários para a modelagem.

De modo geral, os estudos cinéticos presentes na literatura atribuem a remoção de íons contaminantes à adsorção. Os adsorventes são formados por coagulação ou eletrocoagulação, como explicado anteriormente, e por precipitação de hidróxidos metálicos (TIBEBE; KASSA; BHASKARWAR, 2019; VIK et al., 1984). Entretanto, a reação de complexação entre os íons solúveis também tem contribuição relevante na remoção destes poluentes, como é muitas vezes destacado na literatura (LACASA et al., 2011; LLOR; SOLER; ORTU, 2002; SMOTRAIEV et al., 2022).

Mesmo em uma mistura reacional com as características que se almeja no presente estudo, onde a contribuição da adsorção para a remoção dos íons pode ser negligenciada devido à ausência de sólidos, a descrição detalhada da cinética de remoção dos contaminantes não é uma tarefa trivial. Esta dificuldade deriva do fato de que a reação de complexação entre os íons contaminantes e metálicos ocorre simultaneamente a uma série de outras reações reversíveis de dissociação e hidrólise envolvendo diferentes espécies. Desta forma, em reatores batelada de mistura perfeita, como o reator utilizado neste estudo, a descrição da cinética depende de balanços materiais para as espécies que geram um sistema de equações diferenciais ordinárias envolvendo parâmetros cinéticos e constantes de equilíbrio que eventualmente podem não ser conhecidos. Por esta razão, e devido à presença de diferentes mecanismos de remoção dos contaminantes investigados nesta dissertação (COSTA et al., 2021).

Usualmente, de maneira simplificada e empírica, os modelos cinéticos apresentados na literatura, em particular os que envolvem sais de alumínio ou eletrodos de alumínio como fontes de íons metálicos foco deste trabalho, são representados por expressões da taxa de pseudo primeira ou segunda-ordem (COSTA et al., 2021; DELGADILLO-VELASCO et al., 2021; SHALABY et al., 2014; TIBEBE; KASSA; BHASKARWAR, 2019). A Tabela 2 apresenta valores de constantes de velocidade para remoção de ortofosfatos considerando estas expressões simplificadas da taxa.

TABELA 2. Cinética de remoção de fosfato por expressões simplificadas da taxa de pseudo primeira e segunda-ordem.

Constante de velocidade	Método de remoção	Referência
2 0×10-4 _ 4 5×10-4	Eletrocoagulação	(TIBEBE; KASSA; BHASKARWAR,
2,0×10 = 4,5×10	Lieli ocoagulação	2019)
8,0×10 <sup>-5</sup> - 2,0×10 <sup>-3</sup>	Eletrocoagulação	(SHALABY et al., 2014)
1,0×10 <sup>-3</sup> - 2,0×10 <sup>-3</sup>	Eletrocoagulação	(COSTA et al., 2021)
4,5×10 <sup>-4</sup> - 1,5×10 <sup>-3</sup>	Eletrocoagulação	(DURA, 2013)
1,0×10 <sup>-3</sup>	Coagulação*	(DELGADILLO-VELASCO et al., 2021)

\*Ajuste para equação de segunda ordem.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### 3.1 REAGENTES

Para fonte de fosfato, foi adquirido fosfato dihidrogenado de potássio (KH2PO4 P.A., teor > 98,8%, Neon Comercial, Suzano, Brasil) e fosfato de alumínio (AIPO<sub>4</sub>, Reagent Grade, Sigma-Aldrich Brasil, Cotia, Brasil). A fonte de alumínio foi o hidróxido de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub> P.A., teor > 76,5%, Synth, Diadema, Brasil). Para execução dos experimentos, foram adquiridos citrato de sódio tribásico (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O P.A., teor > 99%, Alphatec, São José dos Pinhais, Brasil), ácido cítrico anidro (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> P.A./ACS, teor > 99,5%, Synth, Diadema, Brasil), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> P.A./ACS, teor 95-98%, Química Moderna Produtos, Barueri, Brasil), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> P.A./ACS, teor > 65%, Neon Comercial, Suzano, Brasil), hidróxido de sódio (NaOH P.A./ACS, teor > 98%, Alphatec, São José dos Pinhais, Brasil), hidróxido de potássio (KOH P.A./ACS, teor > 85%, Dinâmica Química Contemporânea, São Paulo, Brasil), tartarato de antimônio e potássio trihidratado (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>K<sub>2</sub>O<sub>12</sub>Sb<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, teor > 99%, Neon Comercial, Suzano, Brasil), molibdato de amônio tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O P.A./ACS, teor 83-85%, Neon Comercial, Suzano, Brasil), ácido L-ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> P.A., teor > 99%, Neon Comercial, Suzano, Brasil). Para construção da curva padrão de alumínio para determinação de alumínio pelas análises de ICP foi utilizado padrão de referência para alumínio (Al-ICP, 1000 µg/ml, Accu Trace, Estados Unidos). Todas as soluções usadas nos experimentos foram feitas em água ultrapura (Milli-Q, Millipore, Bedford, Estados Unidos).

### **3.2 EXPERIMENTOS**

#### 3.2.1 Ensaios de solubilidade

Os ensaios de solubilidade foram conduzidos em um reator batelada encamisado de vidro com volume máximo de 0,2 L. Os experimentos foram conduzidos à temperatura constante de 25 ± 5 °C através de circulação de água, proveniente de um banho ultratermostático (modelo SL152/10, SOLAB, Piracicaba, Brasil), pela camisa externa do reator. A temperatura foi monitorada com termopar

acoplado a um termômetro digital (modelo TH-060, Instrutherm Instrumentos de Medição Ltda, São Paulo, Brasil).

A solução foi mantida sob agitação constante por meio de agitador magnético (MS-500, INTLLAB, Guangdong, China) empregando-se uma barra magnética revestida com teflon de 2,5x10<sup>-2</sup> m. As variações de pH foram acompanhadas com um pHmetro (modelo 86505, AZ Instrument, Taichung, Taiwan). Todas as massas que necessitaram ser determinadas foram medidas em uma balança analítica (modelo AG200, Gehaka, São Paulo, Brasil).

Os experimentos consistiram em adicionar uma massa conhecida de sólido iônico (fosfato dihidrogenado de potássio, hidróxido de alumínio e fosfato de alumínio) ao reator previamente alimentado com água ultrapura na temperatura de 25 ± 5 °C. A fim de gerar uma solução supersaturada, desse modo permitiu o estabelecimento de um equilíbrio sólido-líquido, o eletrólito foi adicionado em excesso em todos os ensaios realizados. Quando foi visualmente observada a total solubilização da massa adicionada no pH do ensaio, ulteriores quantidades de sólido foram alimentadas no reator.

Os ensaios foram inicialmente conduzidos sem controle do pH da solução, o que resultou em dados de solubilidade no pH de equilíbrio. Quando foi necessário ajuste do pH para determinação da solubilidade em um pH específico no intervalo de aproximadamente 3 a 8, utilizaram-se soluções de ácido nítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>, ácido sulfúrico 0,5 a 1 mol L<sup>-1</sup>, hidróxido de sódio 1 a 5 mol L<sup>-1</sup> e hidróxido de potássio 1 a 5 mol L<sup>-1</sup>, para ajuste do pH.

O estado de equilíbrio foi caracterizado pela condição em que não mais ocorria variação do pH da dispersão ( $\Delta$ pH/ $\Delta t$  < 10<sup>-4</sup> pontos s<sup>-1</sup>). A coleta de amostra foi feita após transcorrido no mínimo 7200 s para o KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 25200 s para o Al(OH)<sub>3</sub> e 18000 s para o AlPO<sub>4</sub>, a partir do último ajuste de pH. Para confirmar o estado de equilíbrio, foram retiradas pelo menos uma nova alíquota após 7200 s, para avaliação da solubilidade. Na condição de equilíbrio, as amostras da dispersão foram removidas do reator, filtradas em filtro de seringa (PTFE hidrofílico, 0,45 µm, Filtrilo Filtros e Seringas, Colombo, Brasil) e quando necessário diluídas previamente à quantificação de solutos solúveis.

#### 3.2.2 Ensaios cinéticos

Os experimentos cinéticos foram conduzidos no mesmo reator encamisado de 0,2 L utilizado nos ensaios de solubilidade. A mistura reacional foi mantida sob agitação, com controle de pH, e temperatura de 25±5 °C. Ao misturarem-se as soluções previamente preparadas contendo os íons metálicos e os íons contaminantes, ao contrário dos experimentos de solubilidade, a solução deveria estar supersaturada apenas no produto esperado da reação de complexação, isto é, em fosfato de alumínio.

As soluções aquosas individuais contendo os reagentes foram preparadas em diferentes recipientes. Aquelas que eram fontes de íons fosfato consistiam em fosfato dihidrogenado de potássio a 1 e 0,3 mol L<sup>-1</sup> em pH 3 e 3,5, respectivamente. As outras, contendo os cátions metálicos, foram preparadas com hidróxido de alumínio de forma que as concentrações deste fossem iguais a 0,2 e 0,15 mol L<sup>-1</sup> em pH 3 e 3,5, respectivamente. Em todas as ocasiões, estas soluções foram preparadas com água ultrapura e tiveram o pH ajustado com solução de ácido sulfúrico 2,5 mol L<sup>-1</sup>. Visto que as concentrações especificadas foram definidas de forma a localizarem-se em uma região específica de um diagrama de equilíbrio contendo as curvas de solubilidade dos potenciais sólidos a serem formados, a fim de garantir o equilíbrio das espécies em solução em meio homogêneo, estas soluções foram deixadas em repouso por, no mínimo, 36 h.

Após o preparo das referidas soluções, aquelas no mesmo pH foram adicionadas em volumes iguais de 25 mL ao reator previamente estabilizado na temperatura desejada de reação, especificada anteriormente. Para obtenção dos dados cinéticos, coletou-se uma amostra de 1 mL logo após a adição das soluções, sendo que as demais alíquotas foram removidas do reator a cada 2 h, com pausas nas coletas durante a noite. No total, foram coletadas doze alíquotas em cada um dos dois experimentos cinéticos realizados por até 60 h. Todas as amostras foram imediatamente filtradas em filtro de seringa PTFE hidrofílico e diluídas 100 vezes, para evitar a continuidade da reação de precipitação. A partir das amostras diluídas, foram analisadas as concentrações de ortofosfatos solúveis e de alumínio solúvel, como explicado na seção que se segue.

#### 3.2.3 Métodos de quantificação e caracterização

A quantidade solúvel de fosfato dihidrogenado de potássio foi feita por gravimetria e espectrofotometria. No método gravimétrico, a amostra filtrada foi seca por 12 h em estufa com circulação de ar a 90 °C. Após a secagem a amostra foi retirada da estufa e armazenada em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, foi pesada em balança analítica, e retornada a estufa por intervalo adicional de 1 h antes de repetir-se o processo de pesagem. Esta sequência foi repetida até que não houvesse mais diferença significativa nas massas medidas de cada amostra ( $\Delta m/\Delta t < 10^{-3}$  g s<sup>-1</sup>).

A quantificação espectrofotométrica de fosfato dihidrogenado de potássio envolveu aplicação de metodologia padrão (APHA 4500-P, método ácido ascórbico) (EATON; CLESCERI; GREENBERG, 1992). O método é baseado na reação entre molibdato e ortofosfatos em meio ácido e posterior redução com ácido ascórbico (Mo<sup>6+</sup>  $\rightarrow$  Mo<sup>5+</sup>), formando azul de fósforo molibdênio (reações R7 e R8) (NAGUL et al., 2015; ZHU; MA, 2020).

$$PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 27H^+ \to H_3PO_4(MoO_3)_{12} + 12H_2O \tag{R7}$$

$$H_3 PMo_{12}O_{40} + Redutor \rightarrow [H_4 PMo_8 Mo_4 O_{40}]^{3-}$$
 (R8)

O fósforo de molibdênio é um composto cromóforo cuja concentração pode ser determinada por espectrofotometria. As leituras de absorbância a 880 nm foram feitas com espectrofotômetro (UV-1100, Pró-Análise, Porto Alegre, Brasil). A curva de calibração foi construída na faixa de  $0.2 \times 10^{-3}$  a  $1.5 \times 10^{-3}$  g L<sup>-1</sup>.

As concentrações de alumínio solúvel na dispersão foram determinadas por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente (Thermo Scientific, modelo ICAP 6500). O procedimento envolveu a preparação de uma curva de calibração partindo do padrão de referência para alumínio, na faixa de  $0,01 \times 10^{-3}$  a  $2 \times 10^{-3}$  g L<sup>-1</sup>.

Difratogramas de raios-X foram adquiridos em equipamento Shimadzu (XRD-7000), do Departamento de Física da UFPR (DINEP/CT-INFRA/793/2004), em ângulos de difração 20 entre 5 e 90 graus. As medidas foram realizadas com velocidade de 1,5 graus min<sup>-1</sup> e passo de 0,02 graus.

### 3.3 CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO

Todos os cálculos de equilíbrio demandaram a solução numérica de um sistema de equações algébricas não lineares aplicando o método de Newton. As equações representam as diferentes reações de equilíbrio reportadas na Tabela 3, incluindo-se a reação de dissociação da água quando um dos produtos da dissolução são ânions hidroxila, com constantes de equilíbrio e produtos de solubilidade conhecidos (COSTA et al., 2021; RUMBLE, 2018; XIAO; ZHANG; LEE, 2008), exceto para o caso do fosfato dihidrogenado de potássio. Uma equação adicional de balanço material é requerida para atender a necessidade de que a quantidade de sólido dissolvido em mols (necessária para o cálculo da solubilidade) seja idêntica ao somatório dos mols de íons liberados pela dissolução do(s) sólido(s) iônico(s). As constantes de equilíbrio apresentadas são para a temperatura de 25 °C e força iônica igual a zero.

Reação	K <sub>ρ</sub> ou K <sub>c</sub>	Referência
$KH_2PO_4(s) \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} K^+ + H_2PO_4^-$	-	
$Al(OH)_3(s) \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Al^{3+} + 3OH^-$	10 <sup>-32,34</sup>	(XIAO; ZHANG; LEE, 2008)
$AlPO_4(s) \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Al^{3+} + PO_4^{3-}$	10 <sup>-21</sup>	(STUMM; MORGAN, 1996)
$H_3PO_4 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} H_2PO_4^- + H^+$	10 <sup>-2,16</sup>	(RUMBLE, 2018)
$H_2PO_4^- \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} HPO_4^{2-} + H^+$	10 <sup>-7,21</sup>	(RUMBLE, 2018)
$HPO_4^{2-} \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} PO_4^{3-} + H^+$	10 <sup>-12,32</sup>	(RUMBLE, 2018)
$Al^{3+} + H_2O \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} AlOH^{2+} + H^+$	10 <sup>-4,99</sup>	(COSTA et al., 2021)
$AlOH^{2+} + H_2O \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Al(OH)_2^+ + H^+$	10 <sup>-4,66</sup>	(COSTA et al., 2021)
$Al(OH)_2^+ + H_2O \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Al(OH)_3 + H^+$	10 <sup>-6,45</sup>	(COSTA et al., 2021)
$Al(OH)_3 + H_2O \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Al(OH)_4^- + H^+$	10 <sup>-6,87</sup>	(COSTA et al., 2021)
$H_2 0 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} H^+ + 0 H^-$	10 <sup>-14</sup>	(XIAO; ZHANG; LEE, 2008)

TABELA 3. Reações de dissolução dos sólidos iônicos investigados e de hidrólise de seus produtos de reação.

O produto de solubilidade para o fosfato dihidrogenado de potássio foi determinado aplicando-se o método Simplex de otimização e uma função objetivo definida pelo somatório do quadrado dos resíduos, sendo estes estimados como as diferenças entre resultados experimentais e calculados de solubilidade molar do sólido iônico em questão. Neste procedimento de ajuste, a solução foi considerada não-ideal com coeficientes de atividade das espécies ( $\gamma_i$ ) computados pela equação de Davies com um parâmetro ajustável (*b*) (BARROW, 1988; SANDLER, 1977; STUMM; MORGAN, 1996):

$$log(\gamma_i) = -0.5091(z_i)^2 \left[ \frac{\sqrt{l}}{1+\sqrt{l}} - bI \right]$$
(12)

Onde  $z_i$  é a carga do íon e *l* é a força iônica, calculada pela equação (10).

A expressão acima nada mais é do que uma modificação da equação de Debye-Hückel para soluções com forças iônicas muito superiores a 0,1 (BARROW, 1988; SANDLER, 1977; STUMM; MORGAN, 1996). Nestes cálculos, devido à alta solubilidade do fosfato dihidrogenado de potássio, as densidades molares da mistura reacional foram reestimadas em cada pH de forma a considerar-se a quantidade de sólido solubilizada no solvente.

Cada reação demonstrada na tabela 3 irá fornecer uma equação de equilíbrio. Nesta condição, ocorrem várias reações simultaneamente, o que nos fornece, portanto, um sistema de equações para cada solido, que representam a concentração das espécies em cada condição de pH, considerando sempre, um intervalo de valores para constante de equilíbrio (k), reportados na literatura.

Para o hidróxido de alumínio por exemplo, teremos um total de cinco expressões relacionadas as espécies de alumínio além da expressão que representa a hidrolise da água, que também participará deste sistema que apresenta cinco equações com cinco incógnitas, que quando resolvidas fornecem a concentração máxima das espécies de alumínio para cada condição de pH. Os sistemas de equação foram resolvidos por método iterativo de Newton, e para o caso do hidróxido de alumínio, pode ser resolvido analiticamente, por método algébrico.

### 3.4 CÁLCULOS DE CINÉTICA QUÍMICA

Cabe aqui inicialmente ressaltar que um modelo cinético detalhado para descrição do sistema reacional presentemente investigado encontra-se em estágio de desenvolvimento pelo autor e orientadores.

Entretanto, nesta dissertação em particular, devido às dificuldades inerentes a este tipo de modelagem, parcialmente apresentadas na seção 2.5, optou-se por apresentar um tratamento matemático simplificado para descrever a remoção de ortofosfatos pela reação de complexação. Em especial, propõe-se um modelo de segunda-ordem, com a taxa dependente do produto das concentrações totais de ortofosfatos ( $C_P$ ) e de íons de alumínio ( $C_A$ ). Neste sentido, um balanço material para alumínio total (reagente limitante) em um reator batelada ideal e isotérmico gera a Equação (13):

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_P C_A \tag{13}$$

Onde k é a constante de velocidade de uma reação aparente entre ortofosfatos totais e alumínio total com coeficientes estequiométricos iguais à unidade para ambas as pseudo-espécies reagentes.

Recorrendo-se ao conceito de grau de avanço desta reação é possível escrever  $C_P$  em função de  $C_A$  e das concentrações iniciais destas pseudo-espécies ( $C_{P0}$  e  $C_{A0}$ ):

$$C_P = C_A - C_{A0} + C_{P0} \tag{14}$$

Desta forma, a EDO de primeira ordem representada pela Equação (13) pode ser resolvida por separação de variáveis envolvendo a concentração de alumínio total e o tempo de reação como variáveis dependente e independente, respectivamente, e gerando a solução reportada pela Equação (15) para C<sub>A</sub>:

$$C_A = \frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{P0})}{C_{A0} - C_{P0} \exp[-k(C_{A0} - C_{P0})t]}$$
(15)

e pela Equação (16) para C<sub>P</sub>:

$$C_P = \frac{C_{A0}(C_{A0} - C_{P0})}{C_{A0} - C_{P0} \exp[-k(C_{A0} - C_{P0})t]} - C_{A0} + C_{P0}$$
(16)

A constante de velocidade da reação foi ajustada pelo método de Levenberg-Marquardt a fim de reproduzir os resultados cinéticos de remoção de ortofosfatos em pH 3. Os resultados experimentais em pH 3,5 foram utilizados na etapa de validação do modelo cinético proposto.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na primeira etapa de execução deste projeto, foram obtidos dados de solubilidade de fosfato dihidrogenado de potássio, fosfato de alumínio e hidróxido de alumínio em diferentes pHs.

Visto que a solubilidade do fosfato dihidrogenado de potássio somente é conhecida no pH de equilíbrio, a fim de validar a metodologia de determinação desta variável por comparação com dados da literatura, a solubilidade deste eletrólito foi inicialmente determinada nesta condição. De acordo com as medidas realizadas, a solubilidade média é de 251,0  $\pm$  2,3 g por L de água em um pH de equilíbrio igual a 4,08  $\pm$  0,01 ( $\alpha$  = 0,05, *N* = 7). Uma comparação entre este resultado e alguns valores de solubilidade média deste sólido, obtidos por outros pesquisadores e anteriormente reportados na Tabela 1, é apresentada na Figura 1.



FIGURA 1. Resultados de solubilidade do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em água a 25 °C reportados na literatura (barras claras) e obtido neste trabalho (barra escura). Barra de erro: incerteza em S ( $\alpha$ =0,05, N=7); unidade de S: g por L de solvente; pH de equilíbrio nos ensaios conduzidos neste trabalho: 4,08±0,01; método de determinação de S neste trabalho: medidas espectrofotométricas de concentração de fosfato solúvel total.

Para ulterior confirmação da validade do procedimento presentemente adotado de determinação de solubilidade do fosfato dihidrogenado de potássio, foram feitas comparações entre a solubilidade deste sólido, obtidas por método gravimétrico e espectrofotométrico. Em particular, estas comparações foram feitas no pH de equilíbrio de dissolução do fosfato dihidrogenado de potássio e em um pH de aproximadamente 3, como evidenciado na Figura 2. Em ambos os casos os valores com as diferentes técnicas são estatisticamente iguais com 95% de probabilidade, o que viabiliza a aplicação da técnica espectrofotométrica para obtenção de solubilidade do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em pH diferente dos considerados na Figura 2.



FIGURA 2. Resultados de solubilidade do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em água a 25 °C por método espectrofotométrico (barras escuras) e gravimétrico (barras claras) em diferentes pHs no equilíbrio (pH±D.P.). Barra de erro: incerteza em *S* ( $\alpha$ =0.05, *N*≥2); unidades de *S*: g por L de solvente.

O diagrama de equilíbrio entre fosfato dihidrogenado de potássio e uma solução de íons fosfatos e K<sup>+</sup> em diferentes pH é apresentado na Figura 3. O diagrama evidencia que o KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> é um eletrólito que forma íons ácidos que sofrem hidrólise e que, portanto, tem sua solubilidade fortemente afetada pelo pH. Pode-se também observar que o eletrólito em questão é moderadamente a altamente solúvel em água. De fato, no maior pH examinado, o referido sólido apresenta solubilidade da ordem de 912 g por L de solvente. Este fato evidencia que a solução obtida pela dissolução de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> apresenta um caráter de não idealidade, claramente confirmado pela discrepância entre resultados experimentais e calculados de solubilidade

considerando a solução ideal. Os cálculos de equilíbrio foram realizados considerando as reações reportadas na Tabela 3, na ausência de alumínio, e considerando as relações de equilíbrio definidas pela Equação (3), com coeficientes de atividade de todas as espécies iguais a unidade, mas com densidade molar variável da solução.



FIGURA 3. Logaritmo da solubilidade molar do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em água a 25 °C. Símbolos: resultados experimentais; linha sólida: cálculos de equilíbrio assumindo a solução ideal (coeficientes de atividade iguais a unidade) com constante de equilíbrio da reação de dissolução igual a 10<sup>-2,989</sup> (pK ajustada a partir da solubilidade molar experimental em pH~4,1. Losangos: sem correção de pH com base; quadrados: correção de pH com NaOH; círculos: correção de pH com KOH.

O desvio da idealidade na Figura 3 aumenta na medida que o pH se afasta do pH de equilíbrio utilizado para ajuste da constante de equilíbrio de dissolução do fosfato dihidrogenado de potássio. Em outros termos, nos pH diferentes de aproximadamente 4,1 a constante de equilíbrio é diferente da estimada no pH de equilíbrio, o que é atribuído à variação dos coeficientes de atividade com o pH. Esta é a razão para que o produtório das concentrações das espécies elevados aos seus respectivos coeficientes não possam ser considerados constantes em soluções não-ideais e, por consequência, não se encontrem valores de produto de solubilidade na literatura para este tipo de eletrólito(STUMM; MORGAN, 1996).

Para verificar o efeito da adição de íons Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> a partir da base utilizada para correção de pH, foram feitos ensaios com NaOH e KOH. A Figura 3 evidencia que não se observaram desvios significativos, embora um ligeira redução da solubilidade seja observada quando se emprega KOH. Este fato é atribuído ao deslocamento do equilíbrio da primeira reação reportada na Tabela 3 no sentido de formar KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, provocado pela adição de K<sup>+</sup> de uma fonte externa ao eletrólito que pretendia-se solubilizar. Neste ponto, cabe mencionar que todos os cálculos de equilíbrio para o fosfato dihidrogenado de potássio negligenciam a presença dos cátions de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> alimentados com as bases para correção de pH.

A Figura 4 apresenta as frações molares calculadas das espécies solúveis (livre de água) quando da dissolução do fosfato dihidrogenado de potássio em diferentes pH. Os resultados demonstram que a espécie predominante é o íon ácido resultante da dissolução do sólido, o que indica que a não idealidade da solução deve ser majoritariamente definida pelas interações entre o íon neutro K<sup>+</sup> e H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. De qualquer forma, os cálculos de equilíbrio assumindo a solução não-ideal foram conduzidos considerando-se as interações entre todas as espécies iônicas, com coeficientes de atividade estimados pela equação de Davies (Equação 12) com o parâmetro  $b=2,22\times10^{-2}$  e constante de equilíbrio em função das atividades  $K'_a=3,464$ , ambos os valores foram ajustados de forma que os valores calculados se aproximassem dos dados experimentais. Estes resultados são reportados na Figura 5.



FIGURA 4. Fração molar calculada de solutos no equilíbrio (solutos livres de solvente) em solução aquosa supersaturada em KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a 25 °C. Hipóteses: solução ideal com produto de solubilidade do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> definido pela solubilidade molar experimental em pH=4,08.



FIGURA 5. Logaritmo da solubilidade molar do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> em água a 25 °C. Símbolos: resultados experimentais; linha sólida: cálculos de equilíbrio considerando a não idealidade da solução.

Para análise da solubilidade do hidróxido de alumínio, visto que este é um sólido pouco solúvel e que tem sua solubilidade claramente dependente do pH, foi construído um diagrama de equilíbrio. Neste diagrama, apresentado na Figura 6, os resultados obtidos nesta dissertação são comparados com valores calculados das constantes de equilíbrio para as reações de hidrólise de íons de alumínio reportadas na Tabela 3 ajustadas dentro da faixa de incerteza definida na literatura (COSTA et al., 2021). Em particular, utilizaram-se valores de  $K_c$  iguais a  $10^{-4.87}$ ,  $10^{-3.99}$ ,  $10^{-5.36}$  e  $10^{-8.18}$  para as reações de hidrólise de Al<sup>3+</sup>, Al(OH)<sup>2+</sup>, Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> e Al(OH)<sub>3</sub>, respectivamente, estes valores foram ajustados dentro de uma faixa de incerteza, de forma a representarem melhor os dados experimentais.



FIGURA 6. Logaritmo da solubilidade molar do Al(OH)<sub>3</sub> em água a 25 °C. Símbolos: resultados experimentais; linha sólida: resultados calculados; unidades da solubilidade molar: mol por L de solução.

A reação entre íons fosfato e alumínio resulta na precipitação de fosfato de alumínio. Mantendo-se a hipótese de que parte da remoção dos íons fosfato se dá pela reação de precipitação do fosfato de alumínio, foi construído um diagrama de solubilidade para esta espécie, apresentado na Figura 7. Com este diagrama fica evidente que o fosfato de alumínio possui solubilidade ainda menor que a do hidróxido de alumínio em pH ácido. Os resultados apresentaram certo desvio dos dados calculados, mas não foi possível qualquer tipo de correção visto que as constantes de equilíbrio das reações de hidrólise de ortofosfatos apresentadas na literatura, por exemplo por Lagno e Demopoulos (2006) ou Rumble (2018), bem como a constante de equilíbrio de dissolução do fosfato de alumínio são bem estabelecidas na literatura e envolvem incertezas desprezíveis. Convém aqui ressaltar que os cálculos de ions de alumínio também envolveram as reações de hidrólise de íons de alumínio com constantes de equilíbrio reajustadas como explicado no parágrafo anterior.

Para este sólido em particular, um fator que pode ter contribuído para a diferença observada entre os valores calculados e experimentais de solubilidade reportados na Figura 7 são as incertezas nas medidas de pH. Esta hipótese decorre do fato de que o fosfato de alumínio impregnava no eletrodo de medida de pH, causando certas perturbações nas medidas. Na tentativa de amenizar este problema,

foram realizadas limpezas periódicas do eletrodo entre as medidas de pH, mas que podem não ter sido suficientes para resolver completamente a dificuldade observada.



FIGURA 7. Logaritmo da solubilidade molar do AIPO<sub>4</sub> em água a 25 °C. Símbolos: resultados experimentais; linha sólida: resultados calculados; unidades da solubilidade molar: mol por L de solução.

Os diagramas de solubilidade obtidos possibilitaram definir uma condição inicial da mistura reacional que não envolvesse a formação de sólidos adsorventes. De fato, a Figura 8 é obtida ao se plotar os diagramas de solubilidade para os diferentes sólidos examinados e assim, percebe-se que na região limitada pelas curvas de solubilidade de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> e AlPO<sub>4</sub> tem-se concentrações de ortofosfatos abaixo da solubilidade do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e acima da solubilidade de AlPO<sub>4</sub>, o que significa que todo o KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> que for alimentado em uma concentração dentro desta região solubilizar-se-á e complexará com eventuais íons de alumínio solúvel que encontrem-se presentes no meio reacional. Nesta mesma região tem-se concentrações de íons de alumínio abaixo da solubilidade do Al(OH)<sub>3</sub>, o que significa que todo o Al(OH)<sub>3</sub> que for alimentado em uma concentrações solubilizar-se-á e complexará com eventuais íons de alumínio solúvel que todo o Al(OH)<sub>3</sub> que for alimentado em uma concentrações de íons de alumínio abaixo da solubilidade do Al(OH)<sub>3</sub>, o que significa que todo o Al(OH)<sub>3</sub> que for alimentado em uma concentrações presentes na mistura reacional.



FIGURA 8. Diagramas de solubilidade calculados. Linha solida: Logaritmo da solubilidade molar do AIPO<sub>4</sub>. Linha tracejada: Logaritmo da solubilidade molar do AI(OH)<sub>3</sub>. Linha pontilhada: Logaritmo da solubilidade molar do KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; unidades da solubilidade molar: mol por L de solução. Círculos: Logaritmo da concentração inicial de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Quadrados: Logaritmo da concentração inicial de AI(OH)<sub>3</sub>, para os ensaios cinéticos em pH 3 e 3,5.

Da Figura 8, observa-se que em pH inicial igual a 3 a solução com concentrações de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e Al(OH)<sub>3</sub> respectivamente iguais a 0,5 ( $log[KH_2PO_4] = -0,3$ ) e 0,1 ( $log[Al(OH)_3] = -1$ ) apresentam as condições requeridas para ocorrência da reação de remoção de ortofosfatos por complexação na ausência de sólidos adsorventes. O mesmo ocorre para uma solução em pH inicial 3,5 com concentrações de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e Al(OH)<sub>3</sub> respectivamente iguais a 0,15 ( $log[KH_2PO_4] = -0,82$ ) e 0,075 ( $log[Al(OH)_3] = -1,12$ ). Estas quatro concentrações são indicadas por símbolos na Figura 8.

A necessidade de realizarem-se experimentos em altas concentrações dos íons fosfatos e alumínio, de modo a incrementar-se a taxa da reação de complexação e reduzir o tempo de reação, gerou condições iniciais muito próximas do limite de solubilidade do hidróxido de alumínio, principalmente em pH 3,5. Este aspecto é de certa forma preocupante, pois devido às incertezas na curva calculada de solubilidade do Al(OH)<sub>3</sub> é possível que parte do alumínio. De fato, nas Figuras 9 e 10 nota-se que a concentração inicial esperada de ortofosfatos totais e de alumínio total estão razoavelmente abaixo da determinada experimentalmente, o que também ocorre no

ensaio em pH 3,5 como pode ser observado nas Figuras 11 e 12. O incremento inesperado da concentração de ortofosfatos totais e alumínios total, logo após o início da reação é atribuído ao rápido abaixamento do pH do meio reacional devido à liberação de prótons pela reação de complexação (ver reação R6), o que traz a solução para a condição esperada (mais ao centro da região objetivo da Figura 8) e solubiliza parte do hidróxido de alumínio que havia inicialmente precipitado.

De qualquer modo, as Figuras 9 a 12 demonstram que há remoção do fosfato por complexação em ambos os pH examinados. Nas mesmas figuras observa-se que um modelo de segunda ordem que considera uma reação 1:1 entre ortofosfatos totais e alumínio total reproduz satisfatoriamente os resultados cinéticos experimentais ( $R^2$ =0,84 em pH inicial 3). A constante de velocidade estimada da reação de complexação é de aproximadamente 4,4×10<sup>-5</sup> L mol s<sup>-1</sup>. No caso particular dos ensaios em pH 3,5, devido a provável precipitação de hidróxido de alumínio em tempos curtos de reação, observou-se um maior desacordo entre os resultados totais solúveis e alumínio total solúvel.



FIGURA 9. Consumo de ortofosfatos totais por complexação com íons de alumínio em pH inicial 3. Símbolos: resultados experimentais. Linha sólida: resultados calculados com a Equação (16).



FIGURA 10. Consumo de alumínio total por complexação com ortofosfatos em pH inicial 3. Símbolos: resultados experimentais. Linha sólida: resultados calculados com a Equação (15).



FIGURA 11. Consumo de ortofosfatos totais por complexação com íons de alumínio em pH inicial 3,5. Símbolos: resultados experimentais. Linha sólida: resultados calculados com a Equação (16).



FIGURA 12. Consumo de alumínio total por complexação com ortofosfatos em pH inicial 3,5. Símbolos: resultados experimentais. Linha sólida: resultados calculados com a Equação (15).

Do ensaio em pH 3,5 foram obtidas amostras do precipitado formado, as quais foram analisadas por difração de raios-X a fim de identificar as fases cristalinas formadas. O difratograma obtido, apresentado na Figura 13, apresenta muito mais picos que o reagente usado como padrão (AIPO<sub>4</sub>), indicando que existem outros produtos de cristalização formados concomitantemente. Contudo, é possível identificar picos em 20,6°, 21,7° e 26,3° que, quando comparados com o difratograma de referência do fosfato de alumínio anidro, revelam a presença deste sólido.



FIGURA 13. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,5 e padrão de AIPO<sub>4</sub> Sigma-Aldrich utilizado para obtenção dos dados de solubilidade deste sólido iônico.

Os picos não associados à difração de raios-X do fosfato de alumínio podem ser impurezas, já que alguns reagentes utilizados possuíam uma baixa pureza, como o hidróxido de alumínio, o fosfato de alumínio hidratado e, eventualmente, o hidróxido de alumínio que pode ter sido formado durante o procedimento de lavagem da amostra em pH aproximadamente 5,5.

### **5 CONCLUSÕES**

Foram realizados experimentos em equilíbrio químico para determinação da solubilidade dos sólidos fontes de íons, a fim de garantir a condição ideal para reação de precipitação de fosfato de alumínio. Os resultados de solubilidade estão em linha com os observados na literatura e com os calculados.

Os experimentos para determinação de solubilidade do fosfato dihidrogenado de potássio resultaram em uma observação interessante, da não idealidade de dissolução para substâncias bastante solúveis, exigindo um maior aprofundamento na resolução do modelo, para a construção de um diagrama de solubilidade mais próximo do observado. Já a determinação de solubilidade das espécies pouco solúveis, hidróxido de alumínio e fosfato de alumínio, apresentaram comportamento próximo da idealidade.

O estudo cinético da reação de precipitação do fosfato de alumínio demonstrou que a contribuição da reação de complexação na remoção de íons fosfato é relevante, mesmo tendo forte dependência com o pH do meio, já que esse parâmetro influi diretamente nas espécies iônicas em solução, além de claramente influenciar na solubilidade do próprio fosfato de alumínio, como ficou evidenciado por este trabalho.

Com os resultados obtidos por este trabalho, foi possível estabelecer os parâmetros cinéticos da reação de precipitação do fosfato de alumínio, porém, para elucidação da contribuição desta reação na remoção de íons fosfato, nos processos de coagulação e eletrocoagulação, seria necessário uma abordagem experimental diferente, para diferenciar a proporção de íon adsorvido, dos íons que irão reagir e precipitar na forma de sal insolúvel. Essa abordagem poderia ser feita em estudos futuros.

# REFERÊNCIAS

AL-RAAD, A. A.; HANAFIAH, M. M. Removal of inorganic pollutants using electrocoagulation technology: A review of emerging applications and mechanisms. Journal of Environmental Management, v. 300, p. 113696, 15 dez. 2021.

BARATA, P. A.; SERRANO, M. L. Thermodynamic representation of the solubility for potassium dihydrogen phosphate (KDP) + water + alcohols systems. Fluid Phase Equilibria, v. 141, n. 1–2, p. 247–263, dez. 1997.

BARROW, G. M. Physical chemistry. 5. ed. ed. New York N.Y.: McGraw-Hill, 1988.

BEKTAS, N. et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials, v. 106, n. 2–3, p. 101–105, 30 jan. 2004.

BELLO, A. A. D.; HANIFFAH, M. R. M. Modelling the effects of urbanization on nutrients pollution for prospective management of a tropical watershed: A case study of Skudai River watershed. Ecological Modelling, v. 459, p. 109721, 1 nov. 2021.

BOUWMAN, A. F.; BEUSEN, A. H. W.; BILLEN, G. Human alteration of the global nitrogen and phosphorus soil balances for the period 1970-2050. Global Biogeochemical Cycles, v. 23, n. 4, p. 1–16, dez. 2009.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. Chemical Reviews, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.

CALVERT, J. G. Glossary of atmospheric chemistry terms. Pure and Applied Chemistry, v. 62, n. 11, p. 2167–2219, 1990.

CAMARGO, J. A.; ALONSO, Á. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. Environment International, v. 32, n. 6, p. 831–849, 1 ago. 2006.

CHARLES G. HILL, J. T. W. R. Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design. Second Edi ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2014.

CHEN, M. et al. Inorganic anion removal using micellar enhanced ultrafiltration

(MEUF), modeling anion distribution and suggested improvements of MEUF: A review. Chemical Engineering Journal, v. 398, p. 125413, 15 out. 2020.

CHEN, S. et al. Phosphorus Removal from Continuous Phosphate-Contaminated Water by Electrocoagulation using Aluminum and Iron Plates Alternately as Electrodes. Separation Science and Technology (Philadelphia), v. 49, n. 6, p. 939–945, 2014.

COSTA, A. M. et al. A kinetic model for electrocoagulation and its application for the electrochemical removal of phosphate ions from brewery wastewater. Chemical Engineering Science, v. 243, p. 116755, 2 nov. 2021.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters, v. 17, n. 1, p. 145–155, 31 mar. 2019.

DELGADILLO-VELASCO, L. et al. Removal of phosphate and aluminum from water in single and binary systems using iron-modified carbons. Journal of Molecular Liquids, v. 323, 2021.

DI, L.; KERNS, E. H. Solubility Methods. In: Drug-Like Properties. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 313–324.

DIAMADOPOULUS, E.; BENEDEK, A. Aluminum hydrolysis effects on phosphorus removal from wastewaters. Journal of the Water Pollution Control Federation, v. 56, n. 11, p. 1165–1172, 1984.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. Advances in Colloid and Interface Science, v. 100–102, n. SUPPL., p. 475–502, 28 fev. 2003.

DUBRAWSKI, K. L.; MOHSENI, M. Standardizing electrocoagulation reactor design: Iron electrodes for NOM removal. Chemosphere, v. 91, n. 1, p. 55–60, 2013.

DURA, A. Electrocoagulation for Water Treatment: the Removal of Pollutants using AluminiumAlloys, Stainless Steels and Iron Anodes. 2013.

EATON A, CLESCERI L, GREENBERG A, F. M. APHA Method 4500-P. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, v. 552, p. 4.108-4.117, 1992.

ELAZZOUZI, M.; HABOUBI, K.; ELYOUBI, M. S. Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants removal from urban wastewater. Chemical Engineering Research and Design, v. 117, p. 614–626, 2017.

FILIPPELLI, G. M. The Global Phosphorus Cycle. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 48, n. 1, p. 391–425, 1 jan. 2002.

FRANCISCO, D. E.; DEMPSEY, B. A.; MATHESON III, J. C. Availability of Aluminum Phosphate From Alum-Treated Wastewater for Algal Growth. University of North Carolina, Chapel Hill: [s.n.].

GAYER, K. H.; THOMPSON, L. C.; ZAJICEK, O. T. the Solubility of Aluminum Hydroxide in Acidic and Basic Media At 25 °C. Canadian Journal of Chemistry, v. 36, n. 9, p. 1268–1271, 1 set. 1958.

GU, Z. et al. Estimating dosing rates and energy consumption for electrocoagulation using Iron and aluminum electrodes. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 48, n. 6, p. 3112–3117, 2009.

HAKIZIMANA, J. N. et al. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. Desalination, v. 404, p. 1–21, 17 fev. 2017.

HAN, B. et al. Application of on-line Raman spectroscopy on monitoring semi-batch anti-solvent crystallization. CrystEngComm, v. 11, n. 5, p. 827–831, 2009.

HAN, B. et al. Solubility of potassium dihydrogen phosphate in aqueous solutions of acetone, ethyl acetate, and thiourea from T=(298.15-313.15)K. Fluid Phase Equilibria, v. 336, p. 16–21, 2012.

HAO, H. X.; WANG, J. K.; WANG, Y. L. Solubility of dexamethasone sodium phosphate in different solvents. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 49, n. 6, p. 1697–1698, 2004.

HARRIS, D. C. Explorando a Química Analítica. 4<sup>a</sup> Edição ed. Nova York: W. H. FREEMAN AND COMPANY, 2009.

HASAN, M. N. et al. Recent technologies for nutrient removal and recovery from wastewaters: A review. Chemosphere, v. 277, p. 130328, ago. 2021.

HAYNES, W. M. Handbook of Chemistry and Physics. 95th. ed. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2014.

JAIN, S. K.; SONI, V.; RAWLINS, E. A. Bentley's textbook of pharmaceutics: an adaptation. p. 762, 2012.

JOSHI, M. S.; ANTONY, A. V. Nucleation and growth of potassium dihydrogen phosphate crystals in silica gels. Bulletin of Materials Science 1980 2:1, v. 2, n. 1, p. 31–33, jan. 1980.

JOSHI, M. S.; PAUL, B. K. Effect of supersaturation and fluid shear on the habit and homogeneity of potassium dihydrogen phosphate crystals. Journal of Crystal Growth, v. 22, n. 4, p. 321–327, jun. 1974.

KHATIBIKAMAL, V. et al. Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics. Journal of Hazardous Materials, v. 179, n. 1–3, p. 276–280, 15 jul. 2010.

KOBYA, M. et al. Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. Journal of Hazardous Materials, v. 173, n. 1–3, p. 326–334, 15 jan. 2010.

KÖNCZÖL, Á.; DARGÓ, G. Brief overview of solubility methods: Recent trends in equilibrium solubility measurement and predictive models. Drug Discovery Today: Technologies, v. 27, p. 3–10, 1 jul. 2018.

LACASA, E. et al. Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. Chemical Engineering Journal, v. 172, n. 1, p. 137–143, 1 ago. 2011.

LAGNO, F.; DEMOPOULOS, G. P. The stability of hydrated aluminium phosphate, AIPO4·1.5H2O. Environmental Technology, v. 27, n. 11, p. 1217–1224, 2006.

LIDE, D. R. et al. CRC Handbook of Chemistry and Physics. p. 4-25-4–25, 2003.

LIU, Y. et al. Global phosphorus flows and environmental impacts from a consumption perspective. Journal of Industrial Ecology, v. 12, n. 2, p. 229–247, 2008.

LLOR, M.; SOLER, A.; ORTU, J. F. Nutrient removal and sludge production in the

coagulation – flocculation process. v. 36, p. 2910–2919, 2002.

MASTERTON, W. L. 1927-; SLOWINSKI, E. J.; STANITSKI, C. L. Princípios de química. [s.l.] Editora Guanabara, 1990.

MOUSSA, D. T. et al. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. Journal of Environmental Management, v. 186, p. 24–41, 15 jan. 2017.

MOUSSAS, P. A.; ZOUBOULIS, A. I. A study on the properties and coagulation behaviour of modified inorganic polymeric coagulant—Polyferric silicate sulphate (PFSiS). Separation and Purification Technology, v. 63, n. 2, p. 475–483, 22 out. 2008.

MULLIN, J. W.; AMATAVIVADHANA, A. Growth kinetics of ammonium- and potassium-dihydrogen phosphate crystals. Journal of Applied Chemistry, v. 17, n. 5, p. 151–156, 4 maio 1967.

MURUGANANTHAN, M.; BHASKAR RAJU, G.; PRABHAKAR, S. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation. Journal of Hazardous Materials, v. 109, n. 1–3, p. 37–44, 2004.

NAGUL, E. A. et al. The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box. Analytica Chimica Acta, v. 890, p. 60–82, 2015.

NAZARIAN, R.; DESCH, R. J.; THIEL, S. W. Kinetics and equilibrium adsorption of phosphate on lanthanum oxide supported on activated carbon. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 624, p. 126813, 5 set. 2021.

NORDSTRÖM, F. Solid-Liquid Phase Equilibria and Crystallization of Disubstituted Benzene Derivatives. [s.l.] Royal Institute of Technology, 2008.

OMWENE, P. I.; KOBYA, M. Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: A comparative study. Process Safety and Environmental Protection, v. 116, p. 34–51, 2018.

PALMER, D. A.; WESOLOWSKI, D. J. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: II. The solubility of gibbsite in acidic sodium chloride solutions from 30 to 70°C.

Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 56, n. 3, p. 1093–1111, 1992.

PALMER, D. A.; WESOLOWSKI, D. J. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: III. Potentiometric determination of the first hydrolysis constant of aluminum(III) in sodium chloride solutions to 125°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 57, n. 13, p. 2929–2938, 1993.

PEREIRA, T. C. et al. Reduction of p-nitrophenol in an airlift electrochemical reactor with iron electrodes. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 3, 2021.

RACINE, P. et al. A case for seaweed aquaculture inclusion in U.S. nutrient pollution management. Marine Policy, v. 129, p. 104506, 1 jul. 2021.

RITIGALA, T. et al. Optimized pre-treatment of high strength food waste digestate by high content aluminum-nanocluster based magnetic coagulation. Journal of Environmental Sciences, v. 104, p. 430–443, 1 jun. 2021.

RUMBLE, J. R. Handbook of Chemistry and Physics. [s.l.] CRC Press, 2018.

SANDLER, S. I. Chemical and Engineering Thermodynamics. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons., 1977.

SHALABY, A. et al. Phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminium electrodes. American Journal of Environmental Engineering and Science, v. 1, n. 5, p. 90–98, 2014.

SHEN, W. et al. Stable (solid + liquid) phase equilibrium for the ternary systems (K2SO4 + KH2PO4 + H2O), (K2SO4 + KCI + H2O) at T = 313.15 K. Journal of Chemical Thermodynamics, v. 90, p. 15–23, 1 nov. 2015.

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

SMOTRAIEV, R. et al. Comparison of wastewater coagulation efficiency of prepolymerised zirconium and traditional aluminium coagulants. Journal of Water Process Engineering, v. 47, p. 102827, 1 jun. 2022.

STEFÁNSSON, A. Iron (III) hydrolysis and solubility at 25 degrees C. Environmental

science & technology, v. 41, n. 17, p. 6117–61123, 2007.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry Chemical, Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd Editio ed. New York N.Y.: JOHN WILEY & SONS, INC., 1996.

TCHAMANGO, S. et al. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. Science of the Total Environment, v. 408, n. 4, p. 947–952, jan. 2010.

TIBEBE, D.; KASSA, Y.; BHASKARWAR, A. N. Treatment and characterization of phosphorus from synthetic wastewater using aluminum plate electrodes in the electrocoagulation process. BMC Chemistry 2019 13:1, v. 13, n. 1, p. 1–14, 14 ago. 2019.

VIK, E. A. et al. Electrocoagulation of potable water. Water Research, v. 18, n. 11, p. 1355–1360, 1 jan. 1984.

WEINER, M. L. et al. Toxicological review of inorganic phosphates. Food and Chemical Toxicology, v. 39, n. 8, p. 759–786, 1 ago. 2001.

WESOLOWSKI, D. J.; PALMER, D. A. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: V. Gibbsite solubility at 50°C and pH 3-9 in 0.1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation; analytical methods). Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58, n. 14, p. 2947–2969, 1994.

XIAO, F.; ZHANG, B.; LEE, C. Effects of low temperature on aluminum(III) hydrolysis: Theoretical and experimental studies. Journal of Environmental Sciences, v. 20, n. 8, p. 907–914, jan. 2008.

YANG, Y. et al. An investigation on the solid–liquid phase equilibrium of the quaternary system KH 2 PO 4 –H 3 PO 4 –CH 2 OHCH 2 OH–H 2 O. Fluid Phase Equilibria, v. 464, p. 12–21, maio 2018.

ZHENG, H. et al. Investigations of coagulation-flocculation process by performance optimization, model prediction and fractal structure of flocs. Desalination, v. 269, n. 1–3, p. 148–156, 15 mar. 2011.

ZHOU, X. et al. Solubility measurement and thermodynamics modelling for potassium

dihydrogen phosphate in a water-ethanol system from 293.2 to 323.2 K. Fluid Phase Equilibria, v. 512, p. 112533, 2020.

ZHU, X.; MA, J. Recent advances in the determination of phosphate in environmental water samples: Insights from practical perspectives. TrAC - Trends in Analytical Chemistry, v. 127, p. 115908, 2020.

ZULARISAM, A. W. et al. Application of coagulation–ultrafiltration hybrid process for drinking water treatment: Optimization of operating conditions using experimental design. Separation and Purification Technology, v. 65, n. 2, p. 193–210, 23 fev. 2009.

### ANEXOS



FIGURA 14. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,5 e porta amostras.



FIGURA 15. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,5 e padrão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> utilizado na reação de precipitação.



FIGURA 16. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,5 e padrão de AI(OH)<sub>3</sub> utilizado na reação de precipitação.



FIGURA 17. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,0 e padrão de AIPO<sub>4</sub> Sigma-Aldrich utilizado para obtenção dos dados de solubilidade deste sólido iônico.



FIGURA 18. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,0 e porta amostras.



FIGURA 19. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,0 e padrão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> utilizado na reação de precipitação.



FIGURA 20. Difratogramas de raio X para amostra de precipitado obtida em pH 3,5 e padrão de AI(OH)<sub>3</sub> utilizado na reação de precipitação.