



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA

FERNANDA MONICELLI CÂMARA BRITO

**POTENCIAL DE SORÇÃO DE FÓSFORO POR MATERIAIS ADSORVENTES
NATURAIS DO SEMIÁRIDO PARA CONTROLE DE EUTROFIZAÇÃO**

NATAL - RN

2020

FERNANDA MONICELLI CÂMARA BRITO

**POTENCIAL DE SORÇÃO DE FÓSFORO POR MATERIAIS ADSORVENTES
NATURAIS DO SEMIÁRIDO PARA CONTROLE DE EUTROFIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

Orientadora: Prof. Dr.^a Vanessa Becker
Co-orientadora: Prof. Dr.^a Karina Patrícia
Vieira da Cunha

NATAL - RN

2020

FERNANDA MONICELLI CÂMARA BRITO

**POTENCIAL DE SORÇÃO DE FÓSFORO POR MATERIAIS ADSORVENTES
NATURAIS DO SEMIÁRIDO PARA CONTROLE DE EUTROFIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

BANCA EXAMINADORA

Dra. Vanessa Becker – Orientadora

Dra. Karina Patrícia Vieira da Cunha – Co-orientadora

Dr. José Neuciano Pinheiro de Oliveira – Examinador Externo IFCE

Dra. Maíra Nunes Teixeira Mucci – Examinadora Externa – Wageningen University

Natal, 07 de Fevereiro de 2020

Deus não nos inspira desejos irrealizáveis.

Santa Teresinha do Menino Jesus

AGRADECIMENTOS

Na certeza de que não conseguirei mensurar a gratidão que me invade...

Agradeço à CAPES pela concessão da bolsa, que me foi tão útil e importante nesse processo. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental (PPGESA) da UFRN e ao Larhisa, que me proporcionaram o título, o aprendizado e a morada. Aos professores do corpo docente do PPGESA que sempre foram solícitos e dispostos a dar o seu melhor. Vocês me inspiram.

Aos membros da minha banca de qualificação e defesa pelas valorosas contribuições: Marcela Miranda, Maíra Mucci e José Neuciano (que também me concedeu o Scritp do r) e me tirou dúvidas durante os experimentos.

Ao Laboratório de Materiais de Construção da UFRN, especialmente na pessoa de Sandro, pelo auxílio no destorroamento dos materiais e também ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais pelas análises do DRX. À Gerson da UFRPE por desvendar os resultados do DRX e à Marcolina pela ajuda com o R.

À minha turma do PPGESA, vocês me auxiliaram muito durante o período de disciplinas, é bom ver que existe humildade e generosidade na Pós-Graduação. Em especial Ana Paula, Fernanda Jucá, Daniel e Diógenes.

Ao IFRN, a base me dada lá jamais será esquecida. Ao meu querido professor André Callado, o seu incentivo e apoio para que eu entrasse no mestrado foram fundamentais. Um exemplo de ser humano, que me ensinou sobre humildade e gentileza e a amor a pesquisa.

À Radmila, que me ajudou muito nas análises, estando sempre disponível e sempre cheia de paciência e amabilidade. Ao secretário do programa, Pedro, que ajudou em todos os perrengues, tirou todas as dúvidas e nos disse que ia dar tudo certo. À Dona Célia, por fazer do Larhisa nosso cantinho e ser sempre tão atenciosa conosco, sempre nos colocando em suas orações. Vocês são profissionais incríveis e pessoas mais incríveis ainda.

Ao Laboratório de Solo, por ter acolhido minha pesquisa e à mim, em especial a Ana Paula e Giu, pela ajuda com minhas análises e dúvidas, mas também Jessica, Ingredy e Karol, obrigada por cada ajuda, cada dúvida tirada, cada lanche, cada doceria, cada risada, cada perrengue. Amo vocês.

Ao meu ELISA, nas pessoas de Fernanda Cortez, Percilia, Julie, Keyla, Marina, Daniel, Diógenes, Carlos, Hérika, Zaira e Thais. Vocês são incríveis, merecem o

mundo. Obrigada por me ajudarem tanto, eu não teria conseguido sem vocês. Partilhamos dúvidas, alegrias, tristezas, aperreios, lanches, coletas, análises, a vida! Sorte a minha ter vocês. É bom saber que não estamos sós. É bom saber que temos com quem contar. Só quem passa pelo ELISA sabe o privilégio de estar lá.

À Fabiana (anjo), que mesmo não tendo um “papel oficial” na minha dissertação me ajudou e muito, nem sei dizer o quanto. Você é generosa, humilde, disponível e uma pesquisadora incrível e apaixonada pelo que faz. Não tenho palavras para agradecer seu incentivo e por ter acolhido todas as minhas dúvidas e preocupações. O mundo precisa de mais Fabianas.

À minha querida co-orientadora, Karina, por ter topado essa parceria e essa ideia com tanto amor e brilho nos olhos. Obrigada por me acolher no seu grupo e na sua vida, por ter arrumado tempo para me atender numa época tão difícil. Me tranquilizou e teve tanta paciência. O “bixinho” do solo me mordeu nas suas aulas e eu me enfeitei! Você me ensinou sobre solo, sobre cativar, sobre família, e me ensinou que o trajeto é mais importante que a linha de chegada. Obrigada.

À minha orientadora (e mãe científica), Vanessa Becker. Que mulher! Você é fonte de inspiração para todo o ELISA e PPGESA, para mim então, nem se fala. Você me fez uma apaixonada pela Limnologia, expandiu meus horizontes e fez de mim uma pessoa e profissional mais competente. Se o mundo tivesse só metade da sua vontade de fazer dar certo ele seria um lugar muito melhor. Obrigada por me acolher, amparar, cuidar, apoiar, acreditar em mim e ser tão, mais tão generosa. Hoje eu sei que cada cobrança e puxão de orelha eram porque você sabia que eu podia mais! Eu não poderia ter melhor orientadora.

Vocês três (Fabiana, Karina e Vanessa) me inspiram e me fazem querer ser melhor a cada dia. Eu sou muito sortuda por ter tido três biólogas geniais ao meu lado! O mundo precisa de ciência e a ciência precisa de mulheres como vocês!

Aos meus queridos amigos que vibraram, torceram, rezaram, e fizeram dessa caminhada muito mais leve. Em especial às minhas meninas do IF Ana Paula e Raissa, à Catequese de Crisma, ao liberte, ao Golden, e às minhas amigas da vida toda, Glenda, Angélica, Yasmim, Bianca e Isa. Eu amo muito vocês!

À minha querida família, tios, tias, primas, primos, avô, sogro, sogra e agregados por torcerem e vibrarem a cada conquista! Em especial à minha prima Gabriela por estar sempre comigo. Ao meu primo Avelino por me inspirar. Ao meu avô Fernando e minha Tia/Madrinha Decina, vocês investiram na minha educação e eu não vou esquecer

nunca. A vida é feita de pequenos passos, e os primeiros que eu dei pra chegar aqui foram graças a vocês. Dois anjos que Deus colocou na terra. Nunca vou conseguir agradecer. Obrigada por acreditarem em mim.

Ao meu noivo, Péricles, por acreditar em mim quando eu não acreditava mais, por me incentivar a ir além e dizer que meus sonhos vão se realizar, por compreender todas as minhas ausências, por secar todas as lágrimas de frustração e cansaço e também as de alegria, por fazer de todo esse processo muito mais leve e possível. Eu amo você Perecks.

A minha querida “Bá”, que é como uma avó para mim, sempre cuidando, torcendo e chorando por minhas vitórias, mesmo sem muitas vezes entender o que elas significam. Sua preocupação e cuidado diário comigo são e foram muito importantes. Te amo.

Aos meus queridos pais, Brito e Cida, é tudo por vocês e para vocês! Obrigada por respeitarem minhas escolhas e fazerem sempre o possível para que eu alcance os meus sonhos. Eu sei que sou privilegiada. Obrigada por tudo. Obrigada Painho por me levar e me trazer do Larhisa todos os dias. Obrigada Mainha por fazer meu café e colocar meu almoço todos os dias. Que um dia eu possa retribuir tudo isso. Amo vocês profundamente.

Ao meu bom Deus, e minha mãezinha Nossa Senhora, por colocar no meu coração o desejo de estar aqui. Por me dar forças e colocar tantas pessoas boas ao meu lado. Tudo pelo Rei e pelo Reino. Obrigada por ter visto cada luta e me recompensado com a vitória. Obrigada porque a Esperança não engana.

A todos que ajudaram direta ou indiretamente, a minha enorme gratidão!

*“Sonho que se sonha só
É só um sonho que se sonha só
Mas sonho que se sonha junto é realidade”
Raul Seixas*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. MATERIAIS E MÉTODOS	14
2.1. Adsorventes testados	14
2.2. Coleta e análises dos materiais adsorventes	15
2.3. Efeito dos adsorventes no pH da água	16
2.4. Experimento de adsorção	16
2.5. Efeito das substâncias húmicas na adsorção	17
2.6. Análise dados	17
3. RESULTADOS	18
3.1. Caracterização dos materiais adsorventes	18
3.2. Efeito dos adsorventes no pH da água	19
3.3. Experimento de adsorção	20
3.4. Experimento de adsorção após remoção de substâncias húmicas	23
4. DISCUSSÃO	25
5. CONCLUSÕES	30
6. REFERÊNCIAS	30

RESUMO

O gerenciamento da eutrofização pode ser feito através da geoengenharia, que manipula o ciclo biogeoquímico do fósforo, immobilizando-o através da sorção, que por sua vez é um processo que inclui principalmente a adsorção e a precipitação. Dentre os materiais utilizados pela geoengenharia pode-se usar materiais naturais que têm apresentado resultados promissores. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de sorção de fosfato de três adsorventes naturais, comparando com a bentonita modificada com lantânio (BML); testar o efeito do pH e das substâncias húmicas sobre a sorção de fosfato. Os adsorventes naturais testados foram: Luvissole, Rejeito de *Scheelita* e Planossolo, e comparados com a BML, como adsorvente sintético. Foram feitas análises físicas, químicas e mineralógicas dos adsorventes e após isso testes de adsorção, sob pH 6, 8 e 10. O Luvissole e Planossolo foram tratados para reduzir as substâncias húmicas. Os resultados foram colocados nos modelos de Langmuir e Freundlich. O pH da solução foi afetado pelo Rejeito, Planossolo e BML. Em termos de porcentagem de remoção de fosfato, o Rejeito e o Planossolo se saíram melhores, dentre os naturais, com valores em torno de 40 a 60% até 20 mg g⁻¹ de PO₄³⁻. A isoterma de Langmuir se adequou a todos os adsorventes, enquanto a de Freundlich apenas aos naturais. O Rejeito foi o adsorvente natural que obteve uma maior capacidade máxima de adsorção (Q), 8,5mg g⁻¹, seguido do Planossolo, 7,8 mg g⁻¹, ambos obtiveram valores maiores de Q em pH 8. Rejeito e Planossolo sob pH 10 e Luvissole sob pH 10 e 8 não foram estatisticamente significativos. Com a redução de substâncias húmicas, o Planossolo passou a ter um Q de 24,1 mg g⁻¹, o Luvissole continuou não significativo. O potencial de sorção foi satisfatório nos adsorventes naturais, estando maior em pH 8 devido ao processo de precipitação que se mostrou mais expressivo do que a adsorção. O Rejeito e o Planossolo mostraram melhores potenciais de sorção dentre os naturais. A redução de substâncias húmicas potencializou o processo de sorção, principalmente no Planossolo. Os cátions do complexo sortivo (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, H⁺) e o tipo de argila dos materiais adsorventes foram características importantes para compreender o processo de sorção de fosfato em materiais adsorventes naturais do semiárido.

Palavras-chave: precipitação; adsorção; langmuir; substâncias húmicas; pH.

ABSTRACT

Internal loading phosphorus has been identified as the main cause of maintaining the eutrophic state of eutrophic lakes even though reduction of external loads. Thus, the mitigation of eutrophication of these systems through the geoengineering technique has been an alternative due to the manipulation of phosphorus biogeochemical cycle, immobilizing it through sorption. Sorption is a process that mainly includes adsorption and precipitation. For this, natural materials, such as clays, have been tested, showing promising and lower cost results. The goals of this work was to evaluate the phosphate sorption potential of three natural adsorbents (Luvisolo, Scheelita Reject and Planossolo), comparing with a commercial adsorbent, lanthanum modified bentonite (BML); test the effect of pH and humic substances on phosphate sorption. Physical, chemical and mineralogical analyzes of the adsorbents were made and after that adsorption tests, under controlled conditions of pH 6, 8 and 10. Luvisolo and Planossolo were incinerated to reduce the humic substances. The results were placed in the Langmuir and Freundlich models. Only Scheelita Reject, Planossolo and BML increased the pH of the water. The Reject and Planossolo obtained the highest percentages of removal, with values around 40 to 60% up to 20 mg L⁻¹. Langmuir's isotherm was suitable for all adsorbents, whereas Freundlich's isotherm was only for natural ones. Reject was the natural adsorbent that obtained the highest maximum adsorption capacity (Q), 8.5 mg L⁻¹, followed by Planossolo, 7.8 mg L⁻¹, both obtained higher values of Q at pH 8. All results from Luvisolo and other natural adsorbents only under pH 10 were not statistically significant. After treatment to reduce humic substances, Planossolo started to have a Q of 24.1 mg g⁻¹, while the Luvisolo remained non-significant. The sorption potential was satisfactory in the natural adsorbents, being higher at pH 8 due to the precipitation process that was more expressive than the adsorption, where the Reject and Planossolo were better among the natural ones. The reduction of humic substances potentiated the sorption process, mainly in the Planossolo. The cations of the sorting complex (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, H⁺) and the mineralogy of the adsorbent materials were important characteristics to understand the sorption process.

Keywords: precipitation; adsorption; Langmuir; humic substances; pH.

1. INTRODUÇÃO

A eutrofização é um processo natural que os ecossistemas aquáticos sofrem, mas que tem sido acelerada pelas atividades humanas (Le Moal et al., 2019). Este processo consiste no aumento da produtividade primária, através do enriquecimento excessivo de nutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio (Paerl, 2006; Smith and Schindler, 2009). Dentre as principais consequências da eutrofização encontram-se a proliferação de algas, em especial as cianobactérias, alta turbidez, depleção de oxigênio dissolvido e mortalidade de peixes (Dodds et al., 2009; Paerl and Huisman, 2009; Schindler et al., 2008).

Dentre os nutrientes limitantes, fósforo (P) e nitrogênio (N), o fósforo é o principal fator nesse processo nos ecossistemas aquáticos continentais. Além disso, o fósforo consegue ser controlado, pois o seu ciclo passa pela água e pelo sedimento e o nitrogênio passa pelo ar, o que dificulta o seu manejo. Sendo assim, o ciclo biogeoquímico do P precisa ser gerenciado para que o corpo hídrico possa ser restaurado e a eutrofização atenuada (Schindler et al., 2008). Esse nutriente pode estar presente naturalmente na água, devido ao intemperismo das rochas, erosão do solo e degradação da matéria orgânica. Além disso, os corpos hídricos podem ficar enriquecidos através de fontes antrópicas, como a agricultura, pecuária, esgotos domésticos e industriais (Carpenter, 2008).

Para restaurar os ecossistemas eutrofizados, é necessário, primeiramente, cessar o aporte externo de nutrientes (fontes pontuais e difusas). Entretanto, com apenas essa medida o lago levaria décadas para recuperar-se, devido ao processo de fertilização interna. Sendo assim, além de cessar o aporte externo é necessário reduzir o fósforo disponível na coluna d'água e no sedimento (Hilt et al., 2006; Lürling et al., 2016).

Para isso, pode ser feita a imobilização e inativação do fósforo através da aplicação de técnicas como a geoengenharia, que manipula o ciclo biogeoquímico do fósforo e pode promover uma rápida recuperação do ecossistema aquático (Douglas et al., 2016; Lürling et al., 2016; Wang et al., 2017). A geoengenharia usa materiais naturais ou não, que podem ser adsorventes de fase sólida ou líquida. Os de fase sólida podem ser divididos em quatro classes: (1) minerais ou materiais naturais; (2) materiais produzidos natural ou sinteticamente; (3) argila mineral ou solo modificados; (4) subprodutos de mineração, processamentos minerais e industriais (Douglas et al., 2016).

Nos últimos anos, argilas modificadas com propriedades de troca catiônica têm mostrado bons resultados na restauração de ecossistemas eutrofizados, através da adsorção (Elsargany and Shanbleh, 2018; El Bouraie and Masoud, 2017; Moharami and Jalali, 2015; Mucci et al., 2018; Wang et al., 2017). Dentre as argilas destaca-se a bentonita modificada com lantânio (BML) com nome comercial Phoslock® (Araújo et al., 2018; Copetti et al., 2015; Douglas, 2002; Douglas et al., 2016; Mucci et al., 2018). Essa argila pode ser utilizada juntamente com coagulantes e seus efeitos combinados comprovam que essa adição aumenta a sedimentação da biomassa algal e diminuiu a concentração de fosfato na coluna d'água (Lürling et al., 2016).

No Brasil, a BML foi amplamente testada e sua eficiência na remoção de fosfato comprovada, tanto em águas de sistemas de clima tropical úmido (de Magalhães et al., 2019; Miranda et al., 2017), quanto de clima semiárido tropical (Lucena-Silva et al., 2019; OLIVEIRA et. al, *in prep.*).

Os reservatórios do semiárido tropical são mais vulneráveis a eutrofização (Barbosa et al., 2012) e acabam sofrendo com proliferação de cianobactérias (Costa et al., 2009; Medeiros et al., 2015; Panosso et al., 2007). Esse processo é agravado devido a eventos extremos, como a seca, pois a redução do volume de água eleva a concentração de nutrientes (Rocha Junior et al., 2018; Figueiredo and Becker, 2018).

O custo para a restauração de um manancial pode ser bastante alto. Nos Estados Unidos estima-se custos de gerenciamento de eutrofização são de aproximadamente US \$ 2,2 bilhões por ano (Dodds et al., 2009). A BML, por exemplo, é um produto caro e por esse motivo mesmo com essas comprovações de eficiência o seu uso se torna difícil em escala real. Assim sendo, outros adsorventes de fase sólida precisam ser testados e estudados como alternativa.

Materiais naturais têm sido testados, sendo alguns deles advindos da própria área da bacia hidrográfica dos mananciais, apresentado resultados promissores na restauração dos ecossistemas aquáticos, sendo considerados uma medida muito eficiente (Douglas et al., 2016; Noyma et al., 2017, 2016). Mesmo que os adsorventes com tratamento tenham maior eficiência, os naturais também tem um bom potencial de adsorção que não pode ser descartado, pois podem ser baratos, rápidos e seguros para conter florações de cianobactérias e adsorver o fosfato (de Magalhães et al., 2017; Miranda et al., 2017; Mucci et al., 2018), assim como os materiais modificados. Para que sejam considerados como um adsorvente potencialmente útil estes precisam atender a quatro critérios: (1)

devem ser eficazes, (2) devem ser fáceis para fabricar e aplicar, (3) eles devem ser relativamente baratos e (4) devem ser seguros (Lürling et al., 2016).

A adsorção faz parte do processo de sorção, que é um dos mecanismos de remoção de fósforo mais eficazes, de fácil manuseio e acesso (Rheinheimer et. al, 2003) e nada mais é do que a transferência de íons entre a solução e o meio sólido, devido a presença de cargas elétricas na superfície dos minerais que compõem o solo. Essas cargas elétricas superficiais são geradas no momento de cristalização pelas substituições isomórficas ou mais adiante quando o intemperismo químico age no solo, rompe a estrutura mineral, retira íons e carrega eletricamente a superfície dos materiais (Weber et al., 2005).

Correspondendo a um mecanismo mais amplo, a sorção inclui os processos de adsorção, precipitação e polimerização (Zhang et al., 2018). Dentre esses, destacam-se os dois primeiros, pois ocorrem mais comumente (Fang et al., 2017). A adsorção acontece por meio de ligações eletrostáticas ou covalentes, ou seja, com diferente energia de ligação, onde o fosfato fica acumulado na estrutura superficial do material, na interface sólido-água. A precipitação consiste na ligação de íons solúveis na água com o fosfato, como Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} (Novais and Kamprath, 1979).

Os solos do semiárido brasileiro são, em sua maioria, solos pouco desenvolvidos e rasos, com texturas arenosas (Pereira and Dantas Neto, 2014). Por serem solos menos desenvolvidos e terem sofrido menos com o intemperismo, possuem comumente pH alcalino e são saturados por bases, e há pouco alumínio e ferro disponível. Entretanto, é possível encontrar no semiárido argilas acumuladas em perfis pedogenéticos produzidos pelo processo de translocação, onde a argila é levada para o horizonte subsuperficial, causando a mudança textural abrupta dos horizontes B textural ou plânico (EMBRAPA, 2018; Oliveira et al., 2009).

Por serem solos pouco desenvolvidos, as argilas que predominam nesses horizontes são as de alta atividade como as Esmectita, Vermiculita e Montmorilonita (Meurer et. al, 2006) as quais apresentam contração e expansão com os ciclos de umedecimento e secagem, e são caracterizadas por cargas elétricas superficiais ainda derivadas das substituições isomórficas, logo a disponibilidade das cargas superficiais e a capacidade de troca catiônica e aniônica tem relação direta com a sua mineralogia (Fontes et al., 2001).

Outros fatores exercem grande influência no processo de adsorção do fósforo, como pH (do solo e da água), o teor de matéria orgânica e substâncias húmicas, teor de argila

e cátions do complexo sortivo do solo (Al^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+}), por influenciarem diretamente a disponibilidade de cargas elétricas disponíveis, e portanto merecem atenção na seleção do solo como material adsorvente em sistemas aquáticos (Wei et al., 2019).

Em geral, a adsorção de fósforo tende a diminuir com o aumento do pH, pois em um pH elevado há também elevada quantidade de íons OH^- , que podem ser adsorvidos pelos adsorventes, promovendo competição e repulsão entre o fosfato (Kasprzyk and Gajewska, 2019; Mucci et al., 2018; Ross et al., 2008). Entretanto alguns materiais, como a zeólita modificada com alumínio (Aqual-PTM) apresenta um comportamento oposto (Mucci et al., 2018), já outros como a bentonita natural e bentonita modificada com magnésio, apresentam o melhor desempenho do adsorvente em pH neutro (7,0). Isso evidencia que cada adsorvente pode reagir de maneira diferente ao pH da água, pois as características do material também irão influenciar nesse processo (El Bouraie and Masoud, 2017).

As substâncias húmicas também podem interferir no processo de adsorção de fósforo devido à formação de complexos na superfície das argilas com os cátions, impedindo fisicamente a adsorção do fósforo (Lurling et al., 2014). Essas substâncias ocorrem naturalmente nos lagos por serem um produto da decomposição do carbono orgânico. Entretanto em lagos eutróficos essa concentração tende a ser mais elevada (Reitzel et al., 2017).

Diante da relevância de se obter técnicas mais acessíveis (custo) para mitigação de ecossistemas eutrofizados, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de sorção de fosfato de três adsorventes naturais, comparando com um adsorvente de eficiência comprovada de alto custo (argila modificada com lantânio). Além disso, foi testado o efeito do pH e das substâncias húmicas sobre a adsorção de fosfato. A hipótese é que os melhores adsorventes de fosfato seriam aqueles que possuísem mais argila em sua composição, e que os materiais adsorventes naturais com menor quantidade de substâncias húmicas teriam maiores capacidades de sorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorventes testados

Neste estudo foram testados diferentes materiais adsorventes provenientes de três municípios localizados no nordeste brasileiro de clima semiárido tropical, BS'h', (Alvares et al., 2013) (Figura 1): (1) Rejeito fino derivado do beneficiamento da

Scheelita, coletado em mina localizada em Currais Novos; (2) Planossolo Háplico coletado em cerâmica localizada no município de Parelhas, mas com solo proveniente de Santa Cruz; e (3) Luvissole Crômico coletado em cerâmica localizada em Cruzeta.

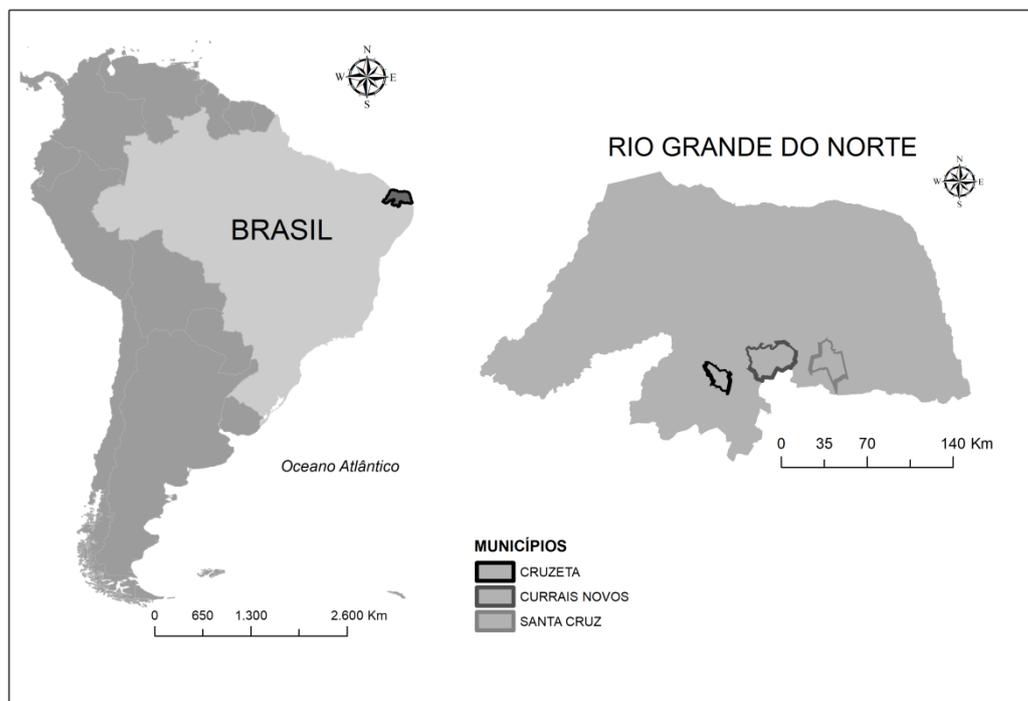


Figura 1. Localização dos municípios de origem dos materiais adsorventes testados, Estado do Rio Grande do Norte, Nordeste do Brasil.

2.2. Coleta e análises dos materiais adsorventes

Os materiais adsorventes foram coletados da camada superficial até o máximo de 20 cm de profundidade com auxílio de pás, e posteriormente acondicionadas em sacos plásticos lacrados e levadas ao laboratório. Em laboratório, as amostras foram secas em estufa a 105° até a observação do peso constante, destorroadas com auxílio de um destorroador mecânico e passadas em peneiras de 2 mm de abertura, obtendo-se a terra fina seca em estufa (TFSE) (Teixeira et al., 2017), para a posterior realização das análises de caracterização física e química do material (Tabela 1).

Tabela 1- Análises e métodos utilizados para a caracterização dos materiais adsorventes

Análise	Método utilizado
Granulometria	Método da pipeta
pH e condutividade elétrica	Em água (1: 2,5)
Delta pH	Em KCl (1: 2,5)
Teor de matéria orgânica	Oxidação com dicromato de potássio em meio sulfúrico e posterior titulometria com sulfato ferroso amoniacal
K ⁺ e Na ⁺ trocáveis	Fotometria de emissão de chama após extração com extrator Mehlich ⁻¹
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ trocáveis	Titulação após extração com solução de KCl 1 mol L ⁻¹
Fósforo disponível	Colorimetria após extração com extrator Mehlich ⁻¹
Ferro disponível	Espectrometria de absorção atômica no extrato sulfúrico

Fonte: TEIXEIRA, 2017.

A partir dos resultados obtidos de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, H⁺, Al³⁺ foram calculados: soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions potencial (CTCp), saturação por bases (V%) e saturação por sódio (PST) (Teixeira et al., 2017). Foi estimado também o PCZ, conforme a equação proposta por Keng and Uehara (1974).

Para análise mineralógica dos materiais adsorventes foi feita a separação das frações silte e argila (Teixeira et al., 2017) e posteriormente elas foram analisadas em suspensão pelo aparelho de Difratoograma de raios X com o uso de um equipamento EDX-720 (SHIMATZU).

2.3. Efeito dos adsorventes no pH da água

Foram adicionadas 100 mg, 200 mg e 400 mg de cada adsorvente em tubos falcon de 50 ml. Em cada tubo foi adicionado 50 ml de água deionizada. Para o tratamento controle não foi adicionado adsorvente. Estes permaneceram por 1h em mesa agitadora e o pH foi lido no tubo antes e depois da aplicação do material. O teste foi realizado em triplicata. Foi feita uma anova one-way ($p < 0,005$) e teste de tukey ($p < 0,005$) como post-hoc, com os dados obtidos para verificar o efeito da quantidade de adsorvente no pH da solução.

2.4. Experimento de adsorção

A TFSE foi passada em peneira de 0,5 mm de diâmetro (de Magalhães et al., 2017) para sua posterior utilização nos testes de adsorção. Os experimentos de adsorção foram realizados conforme a metodologia descrita por Mucci et al. (2018) para Luvissolo, Rejeito, Planossolo e Bentonita Modificada com Lantânio. Em tubos de 50 ml, foram adicionados 0,1 g de cada material adsorvente e 50 ml de soluções de fósforo solúvel reativo (FSR) preparadas a partir da dissolução de KH₂PO₄ em água deionizada. Foram

utilizadas dez concentrações diferentes de FSR: 0; 1; 2,5; 5; 10; 20; 40; 60; 80 e 100 mg L⁻¹; combinadas com os pH's 6, 8 e 10 com ambientes óxicos, com três réplicas cada, totalizando 90 unidades experimentais para cada material adsorvente testado. Depois da aplicação dos materiais adsorventes nas soluções, as mesmas foram incubadas em laboratório sob agitação contínua de 200 rpm durante 24 horas. Após esse período, os tubos foram centrifugados por 10 minutos em 3.000 rpm.

Os seguintes parâmetros foram mensurados no início dos experimentos e após o período de incubação de cada amostra: pH (pHmetro BEL W3B), oxigênio dissolvido (oxímetro INSTRUTERM MO-900) e o fósforo solúvel reativo por meio do método colorimétrico de Murphy and Rilley (1962). Também foram mensuradas através do método colorimétrico as substâncias húmicas (Leenheer and Croué, 2003).

2.5. Efeito das substâncias húmicas na adsorção

A avaliação do efeito das substâncias húmicas na eficiência dos adsorventes foi feita apenas para os adsorventes Luvissole e Planossolo, uma vez que estes possuíam altos valores de substâncias húmicas. Depois de secos, destorroados e peneirados, os adsorventes foram separados em 20g e colocados em cadinhos de porcelana, na mufla à 500°C por 3h, para que a matéria orgânica presente no adsorvente pudesse ser incinerada. Em seguida, novos testes de adsorção foram feitos com o material tratado, apenas sob o pH que obteve a melhor adsorção.

2.6. Análise dados

Para o cálculo da adsorção de fosfato foi utilizado o coeficiente de adsorção de fosfato (mg g⁻¹), calculado de acordo com a equação 1.

$$Q(\text{mg g}^{-1}) = \frac{(C_i - C_e) * V}{W} \quad (1)$$

Onde:

Q (mg g⁻¹) = Capacidade de adsorção de fosfato por um adsorvente no tempo t;

C_i (mg L⁻¹) = Concentração inicial de fosfato;

C_e (mg L⁻¹) = Concentração de equilíbrio de fosfato no tempo t;

V (L) = Volume da solução incubada;

W (g) = peso usado do adsorvente de fosfato (g).

Para análise de dados foi utilizado o modelo de isoterma de Langmuir (equação 2) e Freundlich (equação 3) para estabelecer a relação entre a quantidade de íons fosfato adsorvida e sua concentração de equilíbrio. Ambas foram calculadas a partir de uma

regressão não-linear interativa usando o pacote de ferramentas do software R (Rx64 3.6.2).

$$Q_t = K * C_e * \frac{b}{1} + K * C_e \quad (2)$$

Onde:

Q = Quantidade de íon adsorvido;

K = Constante;

Ce (mg L⁻¹) = Concentração de equilíbrio de fosfato no tempo t;

b (mg g⁻¹) = Capacidade de adsorção de fosfato por um adsorvente no tempo t.

$$Q_t = K_d * C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde:

Q = Quantidade de íon adsorvido;

Kd = Coeficiente de distribuição;

Ce (mg L⁻¹) = Concentração de equilíbrio de fosfato no tempo t;

n = fator de correção.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização dos materiais adsorventes

A caracterização física e química dos materiais é apresentada na Tabela 2. A Condutividade elétrica variou de 3,3 a 5785,0 µS/cm⁻³, onde os maiores valores pertencem a BML e ao Planossolo. O pH dos adsorventes variou de 6,4 a 7,6, sendo o menor valor para BML e maior para Luvissole. Todos os materiais apresentaram Potencial de Carga Zero (PCZ) ≤6 e Delta pH negativo. A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) variou de 19,79 a 77,66 cmol_c dm⁻³ e, ao contrário do que houve com o pH, os maiores valores de CTC pertenceram a BML e, e os menores e Luvissole. A CTC foi formada em sua maioria pela soma de bases, onde predominaram Ca²⁺ e Mg²⁺. A saturação por bases de todos os materiais foi acima de 94,8%.

A matéria orgânica esteve abaixo de 1g kg⁻¹ nos adsorventes, com exceção do Planossolo que apresentou 2,5 g kg⁻¹. O teor de fósforo disponível estava presente apenas no Planossolo e Luvissole, com 26 e 77 mg dm⁻³ respectivamente. O ferro disponível apresentou o mesmo padrão do fósforo, estando em maior quantidade no Planossolo e Luvissole, e próximo a zero na BML e Rejeito. Quanto à textura, a fração argila predominou no Planossolo (possivelmente horizonte B plânico) e na BML e a fração areia predominou no Luvissole e no Rejeito. A análise mineralógica dessas

frações evidenciou maior presença de Mica e Caulinita no Luvissole e Planossolo; Vermiculita, e Goethita + Hematita no Rejeito; Esmeclita e Vermiculita na BML.

Tabela 2 – Caracterização física e química dos materiais adsorventes naturais e da BML testados para remoção de fosfato

Variável	Luvissole	Rejeito	Planossolo	BML
Areia (g kg ⁻¹)	518,2	566,1	22,4	357,5
Silte(g kg ⁻¹)	206,1	382,5	422,9	259,7
Argila(g kg ⁻¹)	275,7	51,4	554,7	382,8
pH	7,6	7,1	6,9	6,4
Delta pH	-1,9	-0,6	-0,9	-0,3
PCZ	3,7	6,0	4,9	5,9
Condutividade (µs)	617,3	3,3	3373,3	5785,0
Cálcio (cmol _c dm ⁻³)	9,3	43,8	33,0	43,9
Magnésio (cmol _c dm ⁻³)	7,4	3,1	23,8	20,3
Sódio (cmol _c dm ⁻³)	2,4	3,3	7,3	12,9
Potássio (cmol _c dm ⁻³)	0,7	0,4	1,5	0,5
Ferro Disponível (mg dm ⁻³)	35,2	0,3	24,6	0,2
Hidrogênio + Alumínio (cmol _c dm ⁻³)	0,0	0,0	3,63	0,17
CTC potencial (cmol _c dm ⁻³)	19,7	50,4	69,2	77,6
Soma de bases (cmol _c dm ⁻³)	19,7	50,4	65,6	77,4
Saturação por sódio (%)	12,0	6,5	10,6	16,6
Fósforo Disponível (mg dm ⁻³)	77,0	0,0	26,0	0,0
Matéria Orgânica(g kg ⁻¹)	0,8	0,1	2,5	0,3

BML=Bentonita Modificada com Lantânio; CTC=Capacidade de Troca Catiônica; PCZ=Ponto de Carga Zero.

3.2. Efeito dos adsorventes no pH da água

A adição dos materiais adsorventes resultaram no aumento de pH da água destilada (Figura 2). A adição do Planossolo resultou na alteração do pH da água de 5,9 para 6,34±0,18 ($p<0,05$), contudo apenas na maior quantidade (0.4g) é que houve mudança de pH significativa. O Luvissole não alterou o pH final da água (5,91±0,23) ($p= 0,179$). O Rejeito modificou significativamente o pH da solução, de 6,1 para 8,9±0,28 ($p< 0,001$). A BML, aumentou o pH inicial da água ($p<0,010$) de 5,9 para 6,45±0,16. Não houve diferença em adicionar maior ou menor quantidade do adsorvente para BML e Rejeito.

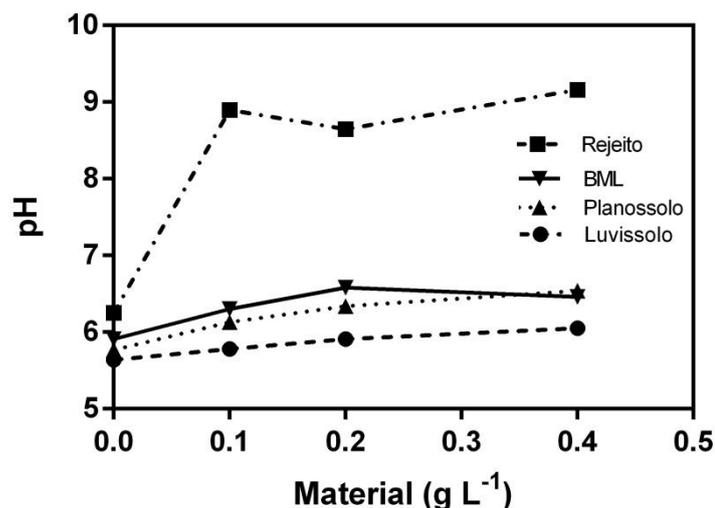


Figura 2 - Influência da adição de 0, 0.1, 0.2 e 0.4 g por litro de água destilada de cada material adsorvente no pH da solução.

3.3. Experimento de adsorção

Todos os adsorventes foram capazes de adsorver fosfato da solução nos diferentes pH's, onde a remoção de fosfato atingiu seu máximo em até 20 mg L⁻¹ (Figura 3). A remoção pelo Luvissole ficou por volta de 40% e foi diminuindo com o aumento da concentração de equilíbrio. Com adição do Rejeito e do Planossolo a remoção obteve comportamento semelhante. Nas concentrações de até 20 mg L⁻¹ foi adsorvido de 40 a 60% do fosfato, depois se estabilizou entre 20 e 35%. A bentonita removeu 99% do fosfato até a sua saturação, a partir de 40 mg L⁻¹ a remoção caiu até ficar por volta de 40% (Fig.3).

Os adsorventes naturais apresentaram isotermas de adsorção que se adequaram aos modelos de Langmuir e Freundlich como pode ser observado pelos valores de r próximos para ambas isotermas (Tabela 3), além da análise visual das isotermas (Figura 4). Contudo, os altos valores de intensidade de adsorção encontrados para as isotermas de Freundlich ($1/n > 1$) indicam que este tipo de isoterma não é a mais favorável (Mckay,1996).

A capacidade máxima de adsorção (Q) para os adsorventes naturais apresentaram valores crescentes do pH 6 para o 8, enquanto que o pH 10 não foi significativo (Tabela 3). Não foi observado aumento na capacidade de adsorção com o aumento do pH para a LMB. O Luvissole apresentou os maiores valores de Q dentre os adsorventes testados, seguido para BML, Rejeito e Planossolo em ordem decrescente

sob pH 6 e 8. Entretanto, para o Luvissole, sob pH 8 esse resultado foi marginalmente significativo ($p=0,062$).

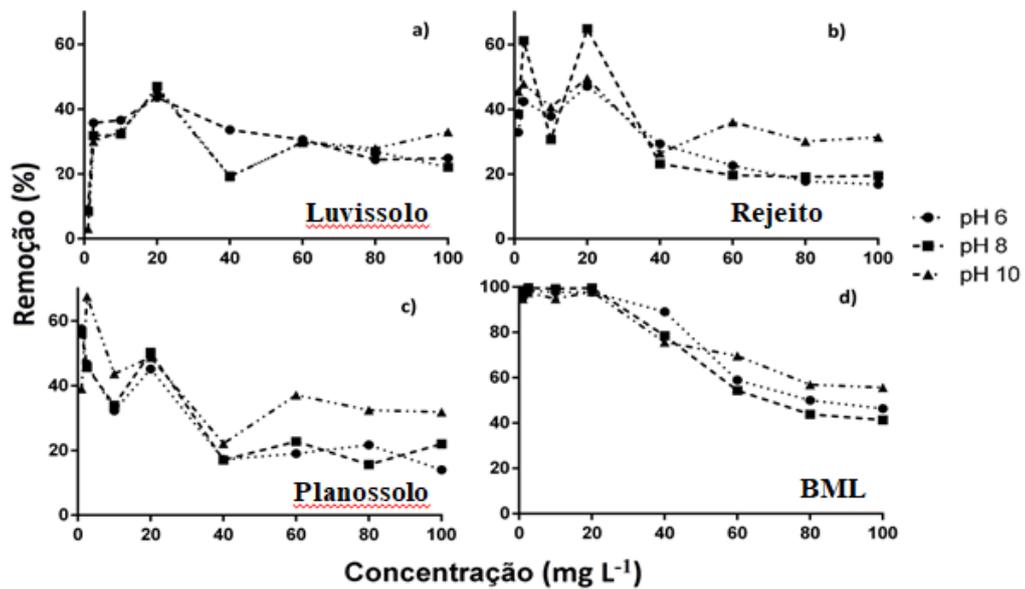


Figura 3 – Porcentagem de remoção de fosfato de cada material adsorvente sob três pH's diferentes (pH 6, 8 e 10). a) Luvissole; b) Rejeito; c) Planossolo; d) Bentonita Modificada com Lantânio (BML).

Tabela 3 - Capacidade máxima de sorção de fosfato dos adsorventes em três pH's diferentes (pH 6, 8 e 10), usando a isoterma de Langmuir e a isoterma de Freundlich

Material	pH	Langmuir			Freundlich		
		Q(mg g ⁻¹)	r	<i>p-value</i>	1/n	r	<i>p-value</i>
Luvisso	6	16,8	0,90	0,040*	1,35	0,96	< 0,001**
	8	18,9	0,83	0,062	1,31	0,83	< 0,001**
	10	27,5	0,87	0,397	1,25	0,85	< 0,001**
Rejeito	6	7,4	0,77	< 0,001**	1,35	0,93	< 0,001**
	8	8,5	0,86	0,004**	1,67	0,87	< 0,001**
	10	36,8	1,21	0,279	1,26	1,16	< 0,001**
Planossolo	6	6,2	0,83	0,001**	2,00	0,90	< 0,001**
	8	7,8	1,20	0,009**	1,78	1,18	< 0,001**
	10	39,0	1,07	0,251	1,24	1,03	< 0,001**
BML	6	12,7	1,67	< 0,001**	3,87	2,81	< 0,001**
	8	9,9	1,37	< 0,001**	1,78	1,18	< 0,001**
	10	13,6	1,92	< 0,001**	2,75	1,31	< 0,001**

BML=Bentonita Modificada com Lantânio

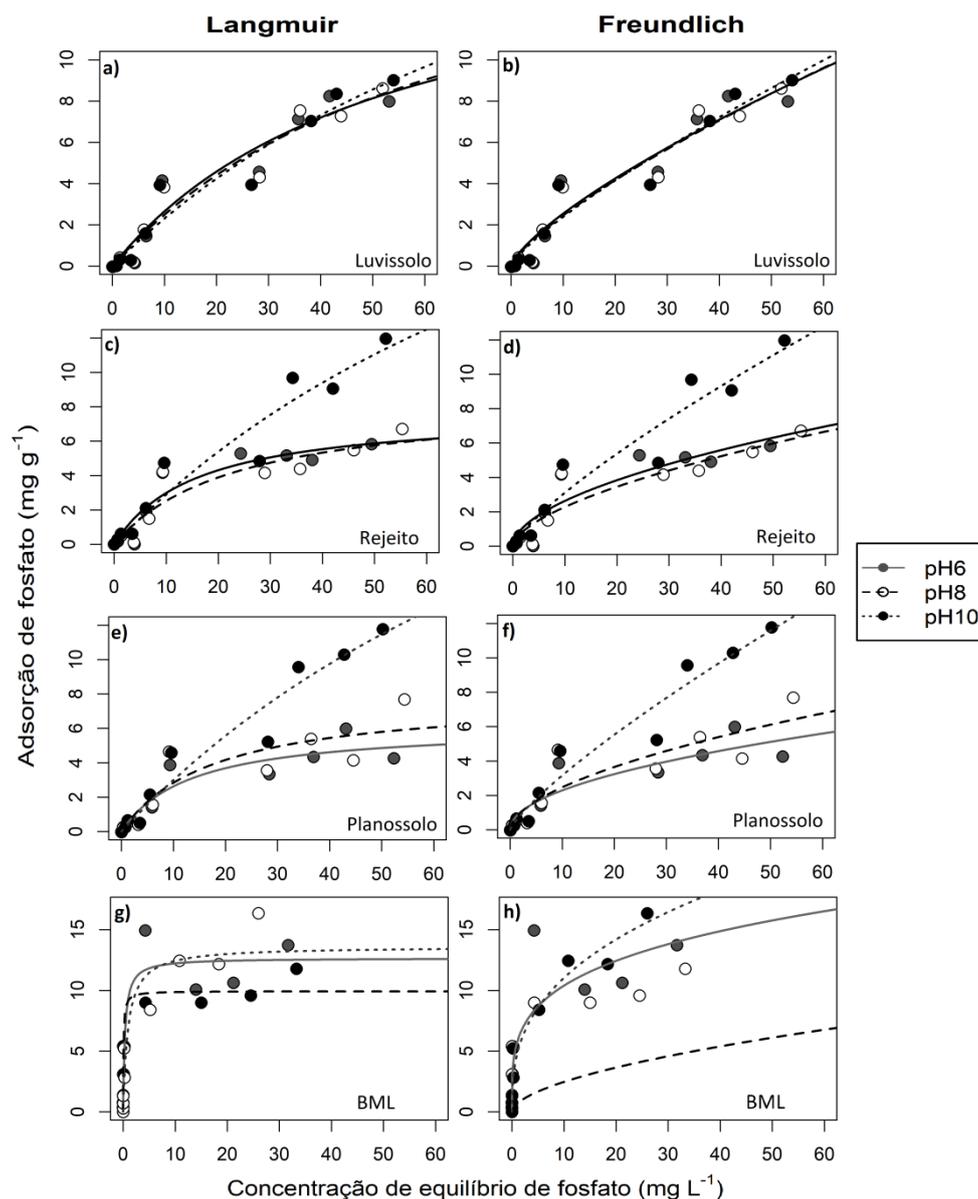


Figura 4 –Isotermas de Langmuir e Freundlich para cada material adsorventes sob três diferentes pH's (pH 6, 8 e 10). a) e b) Luvissole; c) e d) Rejeito; e) e f) Planossolo; g) e h) Bentonita Modificada com Lantânio.

3.4. Experimento de adsorção após redução de substâncias húmicas

A presença de substâncias húmicas nas soluções ao final do experimento foi alta com a adição do Luvissole, com mínimo de 0,105 e máximo de 0,322, e do Planossolo, com mínimo de 0,119 e máximo 0,488. No Rejeito os resultados em todos os pH's foram baixos, com mínimo e máximo de 0,013-0,058 nm, e por isso esse adsorvente não foi usado nesta etapa. O tratamento foi eficaz na redução da liberação substâncias húmicas, os valores passaram a ficar entre 0,011-0,26 nm para o Luvissole e 0,013-0,037 nm para o Planossolo.

O experimento foi feito apenas com o pH 8, onde foi observado os maiores valores de Q. O Planossolo e o Luvisso solo adsorveram por volta de 40% até 20 mg L⁻¹, após essa concentração houve uma queda e o Planossolo se sobressaiu do Luvisso solo (Tabela 4; Figura 5). Com relação às isoterms de Langmuir (Figura 6), o Planossolo teve a adsorção potencializada após o tratamento, aumentando a capacidade de adsorção de 7,8 para 24,1 mg g⁻¹. No caso do Luvisso solo, a adsorção também aumentou de 18,9 para 24,04 mg g⁻¹, entretanto não foi estatisticamente significativo ($p=0,399$).

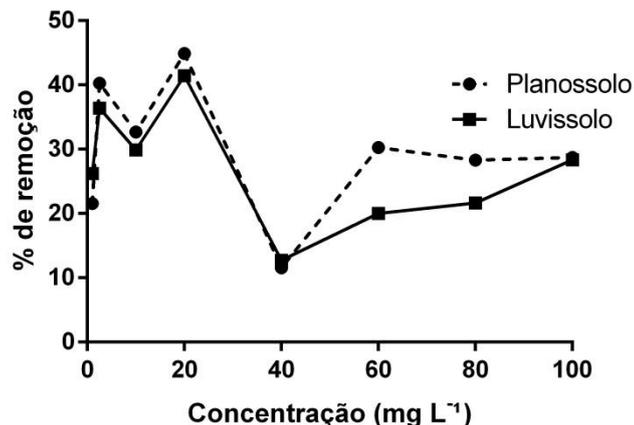


Figura 5 – Porcentagem de remoção de fosfato pelos adsorventes após a redução das substâncias húmicas (tratados)

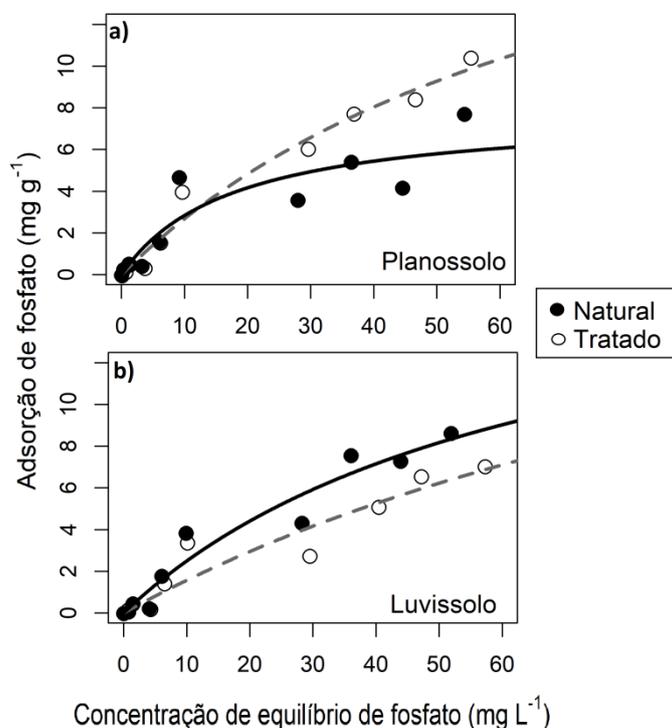


Figura 6- Isoterms de Langmuir dos adsorventes naturais após a redução das substâncias húmicas (tratados). a) Planossolo; b) Luvisso solo.

Tabela 4- Capacidade máxima de sorção de fosfato dos dois adsorventes após a redução da substâncias húmicas (tratados) usando a isoterma de Langmuir

	Adsorvente	Q(mg g⁻¹)	p-value
Planossolo	Natural	7,8	0,008**
	Tratado	24,1	0,020*
Luvissolo	Natural	18,9	0,062
	Tratado	24,0	0,399

4. DISCUSSÃO

Os adsorventes naturais testados apresentaram potencial de capacidade de adsorção de fosfato, próximo da bentonita modificada com lantânio, a argila comercial de alto custo de aplicação. A hipótese de que os melhores adsorventes seriam aqueles que possuíssem maior teor de fração argila foi refutada, porém, ficou evidenciado que mais do que quantidade de argila, o tipo de mineralogia da fração argila presente possui maior importância na adsorção. Entretanto, o processo de sorção é amplo e ocorre também através da precipitação (de Farias et al., 2009) principalmente em solos pouco desenvolvidos como é o caso dos solos do semiárido tropical. O potencial de adsorção foi maior nos pH's mais alcalinos, diferentemente do esperado. A redução das substâncias húmicas foi eficaz e potencializou a adsorção no Planossolo.

A aplicação do Rejeito aumentou o pH da água, independentemente da quantidade de material adicionado. A mineração de *Scheelita*, fonte desse adsorvente, resulta em um material com elevados teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ (Nascimento et. al, 2020). Após o beneficiamento, o rejeito é colocado à céu aberto, exposto à ação do vento e chuva (Petta et al., 2014), o que faz com que ele seja mais susceptível ao intemperismo. Dessa forma, quando em solução, ocorre a liberação de bases e sais mais facilmente, contribuindo então para o aumento do pH.

O efeito do Planossolo em aumentar o pH também ocorreu através da dissolução de bases, porém não foi tão intenso quanto no Rejeito por não ter passado por esse processo de beneficiamento. Provavelmente esse efeito de mudança de pH pode ser mais baixo na água natural devido à águas eutrofizadas serem alcalinas (Mucci et. al, 2018), e o poder de tamponamento impede a mudança de pH.

Todos os materiais naturais se caracterizaram como bons adsorventes de fosfato, com porcentagens de remoção maior ou igual a 40% em até 20 mg L⁻¹, resultados semelhantes aos de Oliveira et. al, (*in prep.*) que também encontraram os máximos de adsorção em 20 mg L⁻¹. Essas concentrações são altas e satisfatórias, pois estão acima dos valores de fósforo nos corpos hídricos. Cavalcante et al. (2018) apresenta resultados de fósforo total de dois reservatórios eutróficos do semiárido, que possuem valores médios de 744 a 560 µg L⁻¹; Leite and Becker (2019) mostram valores máximos de 800µg L⁻¹, também em reservatório de semiárido.

Os dados de adsorção dos materiais naturais se adequaram bem as isotermas de Langmuir e Freundlich. Entretanto, quando os valores de 1/n são maiores que 1 isso demonstra que não ocorreu adsorção favorável (Mckay, 1996), logo nenhum dos materiais têm adsorção favorável com o uso da isoterma de Freudlich. Esse modelo prediz que para que os dados se ajustem bem é necessário que a adsorção ocorra através de multicamadas e que estes adsorventes sejam heterogêneos. Por sua vez, a isoterma de Langmuir prediz exatamente o oposto, que a adsorção ocorre em monocamada. (Febrianto et al., 2009).

Todos os materiais se ajustaram bem ao modelo de Langmuir, o que sugere então que os materiais adsorventes testados seguem o princípio da adsorção em monocamada, ou seja, nas áreas superficiais. Além disso, essa isoterma prediz que a adsorção permanecerá acontecendo até que o equilíbrio seja alcançado, uma vez que os sítios de adsorção estejam ocupados, não ocorrerá mais adsorção, e pode-se então encontrar a capacidade máxima de adsorção para cada material (Febrianto et al., 2009). Essa premissa de Langmuir pode explicar os resultados não significativos observados para as isotermas no Luvisol sob pH 8 e pH 10, assim como em pH 10 no Rejeito e do Planossolo. Pela análise das isotermas é possível observar que essas curvas não atingiram o equilíbrio na adsorção.

Todos os materiais adsorventes naturais utilizados foram provenientes do semiárido tropical, do nordeste brasileiro. Esses provenientes de solos em sua maioria pouco desenvolvidos (Pereira and Dantas Neto, 2014). Possuem essa característica devido à menor intensidade da ação do intemperismo químico, uma vez que é uma região que se alterna entre um longo período de estiagem e chuvas torrenciais em poucos meses (Barbosa et al., 2012). Por esse motivo, os valores de pH dos adsorventes naturais foram próximos a alcalinidade, comportamento esperado dos solos do semiárido(Sobralet. al, 2015), por possuírem uma alta saturação e soma de bases como Ca²⁺e Mg²⁺. Essas bases

podem se ligar ao fosfato pela precipitação, que também é parte do processo de sorção de fósforo (de Farias et al., 2009). A precipitação e a adsorção são mecanismos de difícil distinção e não são diferenciados pelos modelos matemáticos (Sposito, 1984).

Além disso, por serem pouco intemperizados, esses solos possuem menores teores de argila e, portanto menor a área superficial disponível e menos cargas elétricas. Logo, a adsorção sendo um mecanismo de superfície da fração coloidal (Uehara, 1988), talvez tenha sido pouco importante no processo sorção destes solos, provavelmente a precipitação foi mais expressiva no Rejeito e no Planossolo. Esse comportamento é comum em solos pouco desenvolvidos e se repetiram em outros trabalhos. de Farias et. al. (2009) testou a adsorção de fósforo de 12 solos da Paraíba, 6 mais intemperizados e 6 menos intemperizados, e confirmou que a maior capacidade máxima de adsorção foi em um dos solos menos intemperizados, pois os elevados teores de Ca^{2+} provavelmente favoreceram a precipitação. Vieira (2017) testou 10 solos do semiárido e concluiu que o fósforo foi sorvido em maior quantidade nos mais alcalinos e ricos em cálcio, confirmando a maior importância da precipitação do fósforo no processo de sorção nos solos do semiárido.

Em pH's mais alcalinos, as bases se dissociam do solo com mais intensidade, potencializando a processo de precipitação do fosfato. Trabalhos evidenciam a forte correlação de Ca^{2+} e aumento do pH com uma maior da sorção de fósforo (Hadgu, 2014; Moharami and Jalali, 2013). Moharami and Jalali (2013) testaram quatro materiais naturais diferentes e os que obtiveram maior sorção foram aqueles com maiores teores de Ca^{2+} e com aumento do pH e afirmaram que a precipitação de fósforo foi assumida como o principal mecanismo de sorção em seu estudo. Hagdu et. al, (2014) encontraram forte correlação entre a sorção do fósforo e carbonato de cálcio, enquanto que Mucci et. al, (2018) apresentou a zeólita modificada com potencial de adsorção intensificado com o aumento do pH, chegando no maior Q sob pH 9.

O Rejeito possuiu a maior capacidade de adsorção dentre os naturais sob pH 8, refutando a hipótese de que a maior adsorção seria do material adsorvente com maior teor de argila. O Rejeito possui uma pequena quantidade de argila, e bastante silte. Entretanto, a mineralogia dessas frações são de argilas de alta atividade, como a Vermiculita. A Vermiculita é um mineral 2:1 e possui cargas elétricas negativas que independem do pH da solução, por terem sido formadas pelo processo de substituição isomórfica, além de serem minerais expansivos e permitirem a passagem de íons por dentro de sua estrutura (Meurer et. al, 2006). Apesar de baixa presença dos óxidos

Goethita+Hematita no rejeito, esses retêm fortemente o fosfato, pela sua alta afinidade com o mesmo (Zoz et al., 2009).

A grande quantidade de Ca^{2+} presente, que forneceram ao Rejeito uma alta CTC, e pelas características desse tipo de material (pouco intemperizado), a precipitação de fosfato de cálcio e magnésio também ocorreu com a adição deste adsorvente. Outro fator que influenciou para que o Rejeito obtivesse o maior Q foi a pequena presença de substâncias húmicas. O Delta pH próximo do Rejeito foi próximo ao pH do solo, o que resulta em ligações mais fortes e estáveis (Meurer et. al, 2006).

A sorção de fosfato pelo Planossolo pode ser explicada também pela precipitação, uma vez que há quantidades altas de Ca^{2+} , Mg^{2+} , que lhe conferiu alta CTC, e Ferro disponível, além de valores elevados de condutividade elétrica propícios ao processo de precipitação. O Planossolo possui o maior teor de argila dentre os adsorventes e isso faz com que ele possua uma área específica maior, onde pode ter ocorrido a adsorção através dos minerais Mica e Caulinita. A Mica é um mineral primário facilmente intemperizável que possui cargas elétricas nessas superfícies, mas não tanto quando a Vermiculita, pela maior capacidade expansiva do mineral. A Caulinita é um mineral 1:1 e sua estrutura é de equilíbrio de cargas elétricas, ou seja, geralmente é neutra, sem excesso de cargas (Webber et. al, 2005). Esses fatores nos levam a perceber que mais do que teor de fração argila, o tipo, a mineralogia dessa fração argila é mais importante, assim como constatado por Corrêa et al. (2011).

O Luvisolo não obteve adsorção significativa sob pH 8 e pH 10, e assim como o Planossolo, sua mineralogia é formada por Mica e Caulinita, o que não favorece um alto poder de sorção. Entretanto o Luvisolo contém maiores valores de ferro disponível que podem se ligar ao fosfato (Lake et al., 2007).

A capacidade máxima de adsorção dos adsorventes testados neste estudo é bastante satisfatória quando comparada com resultados obtidos por outros solos naturais (Tabela 7). O solo vermelho, originado no Brasil, foi o que obteve o maior resultado de Q (Tabela 7). Esse tipo de solo é mais desenvolvido e, portanto, mais ácido, possuindo altos teores de H^+ , Al^{3+} e Fe^{2+} . Nesses casos, geralmente Al^{3+} e Fe^{2+} são os principais responsáveis pela sorção de fósforo (Pinto et al., 2013) diferentemente dos materiais naturais deste estudo, que provavelmente se ligaram ao cálcio.

Isto se caracteriza como uma vantagem para os solos do semiárido, uma vez que sob anoxia o fósforo ligado a ferro e alumínio são liberados (Kozerski and Kleeberg, 1998; Lake et al., 2007) e condições anóxicas são facilmente encontradas em reservatórios

eutróficos, ocasionado pela estratificação. Outro fator importante é que o fósforo ligado a cálcio é liberado apenas quando o pH do ambiente é ácido (Kim et al., 2003), e nos reservatórios da região semiárida o pH geralmente é alcalino, em torno de 8 (Barbosa et al., 2012)

(Tabela 7 – Literatura da capacidade máxima de adsorção de solos naturais)

Material	Tipo de água	pH	Q (mg g ⁻¹)	Referência
Solo vermelho	Reservatório	6,5	3,0	Noyma et. al, 2016
Solo vermelho	Deionizada	6	4,5	Mucci et. al, 2018
Solo vermelho	Deionizada	8	1,6	Mucci et. al, 2018
Bauxita	Deionizada	6	1,44	Mucci et. al, 2018
Bauxita	Deionizada	8	1,78	Mucci et. al, 2018
Bentonita	Deionizada	6,8	3,62	Oliveira et. al,(<i>in prep.</i>)
Bentonita	Reservatório	9	0,5	Oliveira et. al,(<i>in prep.</i>)
Bentonita	Deionizada	6-7	0,408 (mg m ²)	Bouraie and Masoud, 2017
Bentonita	Deionizada	5,45	0,28	Mohamani and Jalali, 2013
Caulinita	Deionizada	5,45	0,32	Mohamani and Jalali, 2013
Calcita	Deionizada	5,45	1,82	Mohamani and Jalali, 2013

O Planossolo e o Luvisolo apresentaram o maior teor de matéria orgânica em sua composição, sendo as substâncias húmicas a maior parte da matéria orgânica presente no solo (Meuhrer, 2006) e por isso houve a liberação dessas para a água. As substâncias húmicas podem ocupar o sítio de ligação do fosfato, competindo com o mesmo no processo de sorção (Lurling et al., 2014), pois também possuem cargas negativas, assim como o fosfato. Por este mesmo motivo as substâncias húmicas podem se associar à cátions como Fe²⁺, Al³⁺ e Ca²⁺ (Hadgu, 2014). Após a redução da quantidade de matéria orgânica no adsorvente, a adsorção foi potencializada para o Planossolo, entretanto o equilíbrio da isoterma não foi alcançado e por isso o valor de Q (24,1 mg g⁻¹) pode ter sido superestimado.

Nossos resultados estão em conformidade com outros estudos (Dithmer et al., 2016; Lurling et al., 2014) que comprovaram que as substâncias húmicas diminuíram o potencial de adsorção do fosfato. Lurling et. al, 2014, que mostrou que as substâncias húmicas além de recobrirem o mineral de argila, se ligam ao Lantânio, impedindo que o fosfato seja retido; Dithmer et. al (2016) mostrou que a adsorção de fósforo foi inibida na presença de ácidos orgânicos.

A Bentonita Modificada com Lantânio, como esperado, obteve altos valores Q e todos significativos e não houve diferença de adsorção com o aumento de pH (Mucci et al., 2018; Noyma et al., 2016; Lüring and Oosterhout, 2013; Zamparas et al., 2012; Ross et al., 2008). A mineralogia foi formada por Esmectitas e Vermiculitas, correspondendo à classificação das bentonitas (Coelho et. al, 2007) que são 2:1 e expansivas, portanto favorecem a adsorção.

Para estudos futuros recomenda-se testes com maiores concentrações de fosfato para o Luvissole e em pH 10 para Rejeito e Planossolo, até que o equilíbrio seja alcançado. É importante que sejam realizados testes adsorção em água natural dos reservatórios do semiárido com Rejeito, Planossolo e Luvissole, para depois uma aplicação em mesocosmos e posteriormente em escala real. Entretanto, antes da aplicação do Rejeito em mesocosmos e escala real, é recomendado que análises metais pesados sejam feitas com o Rejeito.

5. CONCLUSÕES

O potencial de sorção foi satisfatório nos adsorventes naturais do semiárido tropical, sendo maior em pH 8, devido ao processo de precipitação que, de maneira geral, se mostrou mais expressivo do que a adsorção para Rejeito e Planossolo. O Rejeito e o Planossolo se mostraram os melhores adsorventes dentre os naturais, por terem obtido resultados estatisticamente significativos sob pH 6 e 8. A redução de substâncias húmicas potencializou o processo de sorção, principalmente do Planossolo. Os cátions do complexo sortivo (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+) e a mineralogia, ou seja, o tipo de argila dos materiais adsorventes foram características de fundamental importância para compreender o processo de sorção.

6. REFERÊNCIAS

- Alcântara Pereira, R., Dantas Neto, J., 2014. Efeito Das Atividades Agropastoris Sobre Os Atributos Físico-Químicos De Três Classes De Solos De Uma Bacia Hidrográfica No Semiárido Brasileiro. *Bol. Goiano Geogr.* 34, 169–188. <https://doi.org/10.5216/bgg.v34i1.28645>
- Alvares, C.A., Stape, J.L., Sentelhas, P.C., De Moraes Gonçalves, J.L., Sparovek, G., 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorol. Zeitschrift* 22, 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>
- Araújo, F., Van Oosterhout, F., Becker, V., Attayde, J.L., Lüring, M., 2018. Effects of polyaluminum chloride and lanthanum-modified bentonite on the growth rates of three *Cylindrospermopsis raciborskii* strains. *PLoS One* 13, 1–15.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0195359>

- Barbosa, J.E. de L., Medeiros, E.S.F., Brasil, J., Cordeiro, R. da S., Crispim, M.C.B., Silva, G.H.G. da, 2012. Aquatic systems in semi-arid Brazil: limnology and management. *Acta Limnol. Bras.* 24, 103–118. <https://doi.org/10.1590/s2179-975x2012005000030>
- Carpenter, S.R., 2008. Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105, 11039–11040. <https://doi.org/10.1073/pnas.0806112105>
- Cavalcante, H., Araújo, F., Noyma, N.P., Becker, V., 2018. Phosphorus fractionation in sediments of tropical semiarid reservoirs. *Sci. Total Environ.* 619–620, 1022–1029. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.204>
- Coelho, A.C.V.P. de S.S., Santos, H. de S., 2007. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão 30, 1282–1294.
- Copetti, D., Finsterle, K., Marziali, L., Stefani, F., Tartari, G., Douglas, G., Reitzel, K., Spears, B.M., Winfield, I.J., Crosa, G., D’Haese, P., Yasseri, S., Lürling, M., 2015. Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: A review. *Water Res.* 97, 162–174. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.056>
- Corrêa, R.M., do Nascimento, C.W.A., da Rocha, A.T., 2011. Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. *Acta Sci. - Agron.* 33, 153–159. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v33i1.3129>
- da Costa, I.A.S., Cunha, S.R. de S., Panosso, R., Florêncio Araújo, M.F., Melo, J.L. de S., Eskinazi-Sant’Anna, E.M., 2009. Dinâmica de cianobactérias em reservatórios eutróficos do semi-árido do Rio Grande do Norte. *Oecologia Bras.* 13, 382–401. <https://doi.org/10.4257/oeco.2009.1302.11>
- Medeiros, L. de C., Mattos, A., Lürling, M., Becker, V., 2015. Is the future blue-green or brown? The effects of extreme events on phytoplankton dynamics in a semi-arid man-made lake. *Aquat. Ecol.* 49, 293–307. <https://doi.org/10.1007/s10452-015-9524-5>
- de Farias, D.R., de Oliveira, F.H.T., Santos, D., de Arruda, J.A., Hoffmann, R.B., Novais, R.F., 2009. Fósforo em solos representativos do estado da Paraíba: I - Isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* 33, 623–632. <https://doi.org/10.1590/s0100-06832009000300015>
- de Magalhães, L., Noyma, N.P., Furtado, L.L., Drummond, E., Leite, V.B.G., Mucci,

- M., van Oosterhout, F., Huszar, V.L. de M., Lürling, M., Marinho, M.M., 2019. Managing Eutrophication in a Tropical Brackish Water Lagoon: Testing Lanthanum-Modified Clay and Coagulant for Internal Load Reduction and Cyanobacteria Bloom Removal. *Estuaries and Coasts* 42, 390–402. <https://doi.org/10.1007/s12237-018-0474-8>
- de Magalhães, L., Noyma, N.P., Furtado, L.L., Mucci, M., van Oosterhout, F., Huszar, V.L.M., Marinho, M.M., Lürling, M., 2017. Efficacy of Coagulants and Ballast Compounds in Removal of Cyanobacteria (*Microcystis*) from Water of the Tropical Lagoon Jacarepaguá (Rio de Janeiro, Brazil). *Estuaries and Coasts* 40, 121–133. <https://doi.org/10.1007/s12237-016-0125-x>
- Dithmer, L., Nielsen, U.G., Lundberg, D., Reitzel, K., 2016. Influence of dissolved organic carbon on the efficiency of P sequestration by a lanthanum modified clay. *Water Res.* 97, 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.003>
- Dodds, W., K., WES, W.B., EITZMANN, J.L., PILGER, T.J., PITTS, K.L., RILEY, J.J., SCHLOESSER, OSHUA T. THORNBRUGH, D.J., 2009. Policy Analysis Eutrophication of U . S . Freshwaters : Damages. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8. <https://doi.org/10.1021/es801217q>
- Douglas, G.B., 2002. (12) United States Patent. <https://doi.org/10.1038/incomms1464>
- Douglas, G.B., Hamilton, D.P., Robb, M.S., Pan, G., Spears, B.M., Lurling, M., 2016a. Guiding principles for the development and application of solid-phase phosphorus adsorbents for freshwater ecosystems. *Aquat. Ecol.* 50, 385–405. <https://doi.org/10.1007/s10452-016-9575-2>
- El Bouraie, M., Masoud, A.A., 2017. Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide Mg(OH)₂. *Appl. Clay Sci.* 140, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.01.021>
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2. ed. Brasília, 2013. 306 p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Mapa de solos do Brasil. Escala 1:5.000.000. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 2011.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). 2013. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 3ª ed. Rio de Janeiro.

- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). 2018. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 5ª ed. Rio de Janeiro.
- Fang, H., Cui, Z., He, G., Huang, L., Chen, M., 2017. Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology. *Sci. Total Environ.* 605–606, 357–367.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.133>
- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 162, 616–645.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>
- Figueiredo, A. do V., Becker, V., 2018. Influence of extreme hydrological events in the quality of water reservoirs in the semi-arid tropical region. *Rbrh* 23, 1–8.
<https://doi.org/10.1590/2318-0331.231820180088>
- Fontes, M.P.F., de Camargo, O.A., Sposito, G., 2001. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Sci. Agric.* 58, 627–646. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162001000300029>
- Hadgu, F., 2014. Study of Phosphorus Adsorption and Its Relationship with Soil Properties, Analyzed with Langmuir and Freundlich Models. *Agric. For. Fish.* 3, 40. <https://doi.org/10.11648/j.aff.20140301.18>
- Hilt, S., Gross, E.M., Hupfer, M., Morscheid, H., Mählmann, J., Melzer, A., Poltz, J., Sandrock, S., Scharf, E.M., Schneider, S., van de Weyer, K., 2006. Restoration of submerged vegetation in shallow eutrophic lakes - A guideline and state of the art in Germany. *Limnologica* 36, 155–171.
<https://doi.org/10.1016/j.limno.2006.06.001>
- Kasprzyk, M., Gajewska, M., 2019. Phosphorus removal by application of natural and semi-natural materials for possible recovery according to assumptions of circular economy and closed circuit of P. *Sci. Total Environ.* 650, 249–256.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.034>
- Keng, J.C.W. and Uehara, G. Chemistry, mineralogy and taxonomy of Oxisols and Ultisols. *Proc. Soil Crop Sci. Soc.*, 33:119-126, 1974
- KOZERSKI, H.-P., KLEEBERG, and A., 1998. The Sediments and Benthic-Pelagic Exchange in the Shallow Lake Muggelsee (Berlin, Germany).
- Lake, B.A., Coolidge, K.M., Norton, S.A., Amirbahman, A., 2007. Factors contributing

- to the internal loading of phosphorus from anoxic sediments in six Maine, USA, lakes. *Sci. Total Environ.* 373, 534–541.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.021>
- Le Moal, M., Gascuel-Oudou, C., Ménesguen, A., Souchon, Y., Étrillard, C., Levain, A., Moatar, F., Pannard, A., Souchu, P., Lefebvre, A., Pinay, G., 2019. Eutrophication: A new wine in an old bottle? *Sci. Total Environ.* 651, 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.139>
- Leenheer, J.A. and Croué, J.P. Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water. *Environmental Science Technology*, v.37, n.1, p.18–26, 2003.
- Leite, J.N. de C., Becker, V., 2019. Impacts of drying and reflooding on water quality of a tropical semi-arid reservoir during an extended drought event. *Acta Limnol. Bras.* 31. <https://doi.org/10.1590/s2179-975x6918>
- Lucena-Silva, D., Molozzi, J., Severiano, J. dos S., Becker, V., Lucena Barbosa, J.E. de, 2019. Removal efficiency of phosphorus, cyanobacteria and cyanotoxins by the “flock & sink” mitigation technique in semi-arid eutrophic waters. *Water Res.* 159, 262–273. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.057>
- Lürling, M., Mackay, E., Reitzel, K., Spears, B.M., 2016. Editorial – A critical perspective on geo-engineering for eutrophication management in lakes. *Water Res.* 97, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.035>
- Lürling, M., Oosterhout, F. Van, 2013. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation. *Water Res.* 47, 6527–6537. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.019>
- Lurling, M., Waajen, G., Oosterhout, F. Van, 2014. ScienceDirect Humic substances interfere with phosphate removal by lanthanum modified clay in controlling eutrophication 4. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.059>
- Meurer, E. J. *Fundamentos de Química do solo*. 3ª. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2006. Cap. 5, p. 117-162.
- Mackay, E.B., Maberly, S.C., Pan, G., Reitzel, K., Bruere, A., Corker, N., Douglas, G., Egemose, S., Hamilton, D., Hatton-Ellis, T., Huser, B., Li, W., Meis, S., Moss, B., Lürling, M., Phillips, G., Yasseri, S., Spears, B.M., 2014. Geoengineering in lakes: Welcome attraction or fatal distraction? *Inl. Waters* 4, 349–356.
<https://doi.org/10.5268/IW-4.4.769>

- Mckay, G. in: G.McKay (Ed.), 1996. Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater, CRC Press, Boca Raton, FL,.
- Miranda, M., Noyma, N., Pacheco, F.S., Magalhães, L. De, Pinto, E., Santos, S., Fernanda, M., Soares, A., Huszar, V.L., Lürling, M., Marinho, M.M., 2017. The efficiency of combined coagulant and ballast to remove harmful cyanobacterial blooms in a tropical shallow system. *Harmful Algae* 65, 27–39.
<https://doi.org/10.1016/j.hal.2017.04.007>
- Moharami, S., Jalali, M., 2015. Use of modified clays for removal of phosphorus from aqueous solutions. *Environ. Monit. Assess.* 187. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4854-2>
- Moharami, S., Jalali, M., 2013. Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents. *Chem. Eng. J.* 223, 328–339.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.114>
- Mucci, M., Maliaka, V., Noyma, N.P., Marinho, M.M., Lürling, M., 2018. Assessment of possible solid-phase phosphate sorbents to mitigate eutrophication: Influence of pH and anoxia. *Sci. Total Environ.* 619–620, 1431–1440.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.198>
- Murphy, J. and Riley, J. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, v.27, p.31-36.
- Novais, R.F. and Kamprath, E.J. Fósforo recuperado em três extratores químicos como função do fósforo aplicado no solo e do "fator capacidade". *R. Bras. Ci. Solo*, 3:41-46, 1979.
- Noyma, N.P., De Magalhães, L., Miranda, M., Mucci, M., Van Oosterhout, F., Huszar, V.L.M., Marinho, M.M., Lima, E.R.A., Lürling, M., 2017. Coagulant plus ballast technique provides a rapid mitigation of cyanobacterial nuisance. *PLoS One* 12, 1–16. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0178976>
- Noyma, N.P., Magalhães, L. de, Furtado, L.L., Mucci, M., Oosterhout, F. van, Huszar, V.L.M., Marinho, M.M., Lürling, M., 2016. Controlling cyanobacterial blooms through effective flocculation and sedimentation with combined use of flocculants and phosphorus adsorbing natural soil and modified clay 97, 26–38.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.057>
- Oliveira, J.N.P. Aplicação da geoengenharia como ferramenta para controle de florações de algas e da fertilização interna de fósforo em um ecossistema aquático eutrofizado. *In prep.*

- Oliveira, L.B. de, Fontes, M.P.F., Ribeiro, M.R., Ker, J.C., 2009. Micromorfologia e gênese de Luvisolos e Planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas no semi-árido Brasileiro. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* 32, 2407–2423.
<https://doi.org/10.1590/s0100-06832008000600019>
- Paerl, H.W., 2006. Assessing and managing nutrient-enhanced eutrophication in estuarine and coastal waters: Interactive effects of human and climatic perturbations. *Ecol. Eng.* 26, 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2005.09.006>
- Paerl, H.W., Huisman, J., 2009. Climate change: A catalyst for global expansion of harmful cyanobacterial blooms. *Environ. Microbiol. Rep.* 1, 27–37.
<https://doi.org/10.1111/j.1758-2229.2008.00004.x>
- Panosso, R., Costa, I.A.S., Souza, N.R., Attayde, J.L., Cunha, S.R. de S., Gomes, F.C.F., 2007. Cianobactérias e cianotoxinas em reservatórios do estado do rio grande do norte e o potencial controle das florações pela tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*). *Oecologia Bras.* 11, 433–449.
<https://doi.org/10.4257/oeco.2007.1103.12>
- Petta, R.A., Sindern, S., Souza, R.F., Campos, T.F.C., 2014. Influence of mining activity on the downstream sediments of scheelite mines in Currais Novos (NE Brazil). *Environ. Earth Sci.* 72, 1843–1852. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3093-0>
- Pinto, F.A., Souza, E.D. de, Paulino, H.B., Curi, N., Carneiro, M.A.C., 2013. P-sorption and desorption in Savanna Brazilian soils as a support for phosphorus fertilizer management. *Ciência e Agrotecnologia* 37, 521–530.
<https://doi.org/10.1590/s1413-70542013000600005>
- Reitzel, K., Balslev, K.A., Jensen, H.S., 2017. The influence of lake water alkalinity and humic substances on particle dispersion and lanthanum desorption from a lanthanum modified bentonite. *Water Res.* 125, 191–200.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.044>
- Rheinheimer, D. S.; Anghinoni, I.; Conte, E., 2003. Sorção De Fósforo Em Função Do Teor Inicial E DE SISTEMAS DE MANEJO DE SOLOS 41–49.
- Rocha Junior, C.A.N. da, Costa, M.R.A. da, Menezes, R.F., Attayde, J.L., Becker, V., 2018. Water volume reduction increases eutrophication risk in tropical semi-arid reservoirs. *Acta Limnol. Bras.* 30. <https://doi.org/10.1590/s2179-975x2117>
- Ross, G., Haghseresht, F., Cloete, T.E., 2008. The effect of pH and anoxia on the performance of Phoslock 1 , a phosphorus binding clay 7, 545–550.

- <https://doi.org/10.1016/j.hal.2007.12.007>
- Schindler, D.W., Hecky, R.E., Findlay, D.L., Stainton, M.P., Parker, B.R., Paterson, M.J., Beaty, K.G., Lyng, M., Kasian, S.E.M., 2008. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 11254–11258.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0805108105>
- Smith, V.H., Schindler, D.W., 2009. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends Ecol. Evol.* 24, 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009>
- Sobral, L. F., 2015 *Guia Prático para Interpretação de Resultados de Análises de Solo* ISSN 1678-1953 206.
- Sposito, G. *The surface chemistry of soils*. New York, Oxford University, 1984. 234p.
- Nascimento, A. V. J. Do. Atributos físicos e químicos de áreas degradadas pela mineração de scheelita na região tropical semiárida. *Eng.San. e amb* (aceito para publicação).
- Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G., 2017. *Manual de métodos de análise de solo*, Embrapa.
- VIEIRA, M.D.S., 2017. SORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO SEMIÁRIDO. TESE. <https://doi.org/10.1002/ejsp.2570>
- Wang, Y., Ding, S., Wang, D., Sun, Q., Lin, J., Shi, L., Chen, M., Zhang, C., 2017. Static layer: A key to immobilization of phosphorus in sediments amended with lanthanum modified bentonite (Phoslock®). *Chem. Eng. J.* 325, 49–58.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.039>
- Weber, O.L. dos S., Chitolina, J.C., Camargo, A. De, Reynaldo, L., Alleoni, F., 2005. *Cargas Elétricas Estruturais E Variáveis De* 867–873.
- Wei, Z., Yan, X., Lu, Z., Wu, J., 2019. Phosphorus sorption characteristics and related properties in urban soils in southeast China. *Catena* 175, 349–355.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.12.034>
- Zamparas, M., Gianni, A., Stathi, P., Deligiannakis, Y., Zacharias, I., 2012. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. *Appl. Clay Sci.* 62–63, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.020>
- Zhang, P., Liu, Y., Li, Z., Kan, A.T., Tomson, M.B., 2018. Sorption and desorption characteristics of anionic surfactants to soil sediments. *Chemosphere* 211, 1183–1192. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.051>
- Zoz, T., Lana, C., Steiner, F., Frandoloso, J.F., 2009. Influência do ph do solo e de

fertilizantes fosfatados sobre a adsorção de fósforo em latossolo vermelho. 4, 1–3.