II-1309 – EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS: UMA REVISÃO

Vitória Régia Araújo Ribeiro[(1)]
Engenheira Civil pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos na Universidade de Brasília (PTARH/UnB).

Daniel Augusto Santos Prates Beltrão[(2)]
Engenheiro Ambiental pela Universidade de Brasília. Mestrando em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade de Brasília (PTARH/UnB).

Alex Fabiano Cortez Campos[(3)]
Doutor em Química pela Universidade de Brasília e pós-doutor pela Sorbonne Université, Paris. Professor associado da Universidade de Brasília (UnB).

Ariuska Karla Barbosa Amorim[(4)]
Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba, Doutora em Engenharia Civil – área de concentração Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. Atualmente é professora do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.

Endereço[(1)]**:** Universidade de Brasília - Campus Darcy Ribeiro, Anexo SG 12 - Asa Norte - Brasília, Distrito Federal, Brasil - CEP 70.910-900 - Tel: (83) 996571506- e-mail: vitoria.rib@hotmail.com

Endereço[(2)]**:** Universidade de Brasília - Campus Darcy Ribeiro, Anexo SG 12 - Asa Norte - Brasília, Distrito Federal, Brasil - CEP 70.910-900 - Tel: (61) 98235-3984 - e-mail: beltraodaniel2@gmail.com

Endereço[(3)]**:** Laboratório de Nanociência Ambiental, Universidade de Brasília- Campus Planaltina- Brasília, Distrito Federal, Brasil- CEP 73.345-010 – Tel: (61) 99216-5752- e-mail: relex@unb.br

Endereço[(4)]**:** Departamento de Engenharia Civil e Ambiental - Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Brasília, Distrito Federal, Brasil- CEP: 70297-400 – Tel: (61) 99321-1551- e-mail: ariuska@unb.br

RESUMO

O fósforo é um elemento importante para o crescimento das plantas e a sua utilização como fertilizante para a agricultura tem avançado com o aumento da demanda por alimentos. A situação se torna preocupante porque o fósforo é extraídos das rochas fosfáticas, que são não renováveis e podem vir a esgotar-se futuramente. Por outro lado, as concentrações elevadas de fosforo no esgoto doméstico pode vir a causar danos ambientais se este esgoto por lançado em corpos receptores sem o tratamento adequado. Por este motivo, as pesquisas relacionadas ao reaproveitamento de fosforo do esgoto doméstico têm recebido destaque. As nanopartículas magnéticas têm grande potencial de remoção de fosforo dos esgotos, uma vez que, além de ser um material adsorvente de alta capacidade adsortiva, ainda podem ser recuperadas e reutilizadas. Sendo assim, este estudo tem como objetivo analisar a eficiência de nanopartículas magnéticas na remoção de fósforo, o potencial de recuperação deste nutriente e a capacidade de reutilização das nanopartículas, por meio de pesquisa bibliográfica. A partir de pesquisa bibliométrica foi possível obter uma linha do tempo e um panorama acerca das pesquisas que vem sendo realizadas a partir dos estudos que citam as palavras-chave "*magnetic nanoparticles*", "*phosphorus*" e "*wastewater*" na base de dados *Web of Science*. Os resultados evidenciaram que os estudos com relação a este tema ainda são recentes e escassos. Ao analisar os resultados obtidos nas publicações sobre o tema ficou clara a relação entre a eficiência de adsorção e o pH do efluente, ainda assim, as nanopartículas se mostraram eficientes

no pH típico do esgoto doméstico, além de manter a eficiência após seguidos ciclos de lavagem. Estes resultados mostram que as nanopartículas são eficientes e apresentam alto potencial de aplicabilidade, apesar disto, estudos mais avançados precisam ser realizados para avaliar sua aplicabilidade em escala real.

PALAVRAS-CHAVE: Nanopartículas magnéticas, recuperação de fósforo, esgoto doméstico, adsorção de fósforo.

INTRODUÇÃO

O fósforo é um nutriente essencial para todas as formas de vida e é um elemento chave em muitos processos fisiológicos e bioquímicos, por este motivo, é amplamente utilizado como fertilizante para a produção de alimentos (STEEN, 1998). Para suprir esta demanda agrícola, é necessário um constante fornecimento de fertilizantes químicos extraídos da mineração de rochas fosfáticas, fonte não renovável que enfrenta um sério risco de escassez (COOPER *et al*., 2011).

Considerando que o excesso de fósforo existente nos esgotos domésticos não tratados ou tratados de maneira não eficiente podem causar danos ambientais em corpos hídricos sensíveis ao processo de eutrofização, é necessário desenvolver tecnologias promissoras para recuperar eficientemente o fosfato no esgoto, amenizando a escassez de fósforo e a poluição por fósforo na água (KONG *et al*., 2022a).

Um dos métodos utilizados para a recuperação do fósforo nos esgotos domésticos é a adsorção. Esta tecnologia é de fácil operação, pois requer um design relativamente simples, quando comparado a outras tecnologias, e oferece a possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente. Além disso, o processo de adsorção normalmente produz baixas quantidades de subprodutos (ALMANASSRA *et al.,* 2021).

Alguns tipos de material adsorvente tem sido estudados para remoção e recuperação de P em efluentes, como carvão ativado, adsorventes à base de óxidos e hidróxidos, carbonato de cálcio e magnésio, entre outros. Dentre os materiais adsorventes, as nanopartículas têm recebido destaque por possuir grande área superficial, o que eleva a sua capacidade adsortiva, diante de outras técnicas, mas por conta do seu tamanho reduzido a separação deste material se torna difícil na prática, dificultando a sua utilização em escala real (GUERRA *et al*., 2020). Por este motivo, as nanopartículas magnéticas têm se mostrado promissoras, pois além da capacidade adsortiva, elas apresentam um elevado potencial de reutilização. Isto ocorre devido a propriedade que este material possui de ser facilmente recuperado com a utilização de um campo magnético. Este processo, quando comparado com outros métodos convencionais de separação, pode ser considerado mais rápido e efetivo (TU *et al*., 2015).

A utilização de diferentes tipos de nanopartículas tem despertado o interesse de pesquisadores pelo mundo (AHMED; LO, 2020; DRENKOVA-TUHTAN *et al*., 2017; FANG *et al*., 2019; GUERRA *et al*., 2020; KONG *et al*., 2022; YAN *et al*., 2015). Diante disso, este artigo visa pesquisar mais a fundo a eficiência desse material adsortivo.

OBJETIVO

Analisar a eficiência de nanopartículas magnéticas na remoção de fósforo, o potencial de recuperação deste nutriente e a capacidade de reutilização das nanopartículas, por meio de pesquisa bibliográfica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização da pesquisa bibliométrica foi utilizada a base de dados *Web of Science* utilizando as palavras-chave "*magnetic nanoparticles*", "*phosphorus*" e "*wastewater*" com o objetivo de especificar o tipo de efluente que será analisado nos estudos, que é o esgoto doméstico. A base de dados relaciona o número de publicações e citações encontradas em uma faixa de tempo, que é determinada pelo próprio histórico de publicações e citações. Com os dados obtidos, foram selecionados alguns artigos com a finalidade de analisar os resultados alcançados em laboratório pelos autores.

Em seguida, foi realizada uma análise dos dados bibliográficos e dos artigos publicados sobre o tema com a finalidade de entender a tendencia de abordagem, as lacunas e a contribuição do que vem sendo estudado com relação as nanopartículas.

Nos artigos selecionados foram utilizados nos ensaios soluções aquosas com o objetivo de simular as concentrações de fósforo encontradas em esgotos domésticos típicos e foram realizados a avalição das isotermas, que dão respostas importantes com relação a capacidade de adsorção das nanopartículas.

RESULTADOS OBTIDOS

De acordo com a pesquisa bibliométrica realizada na base de dados Web of Science, utilizando as palavras-chave "*magnetic nanoparticles*", "*phosphorus*" e "*wastewater*" foi obtido como resultado o gráfico exposto na Figura 1.

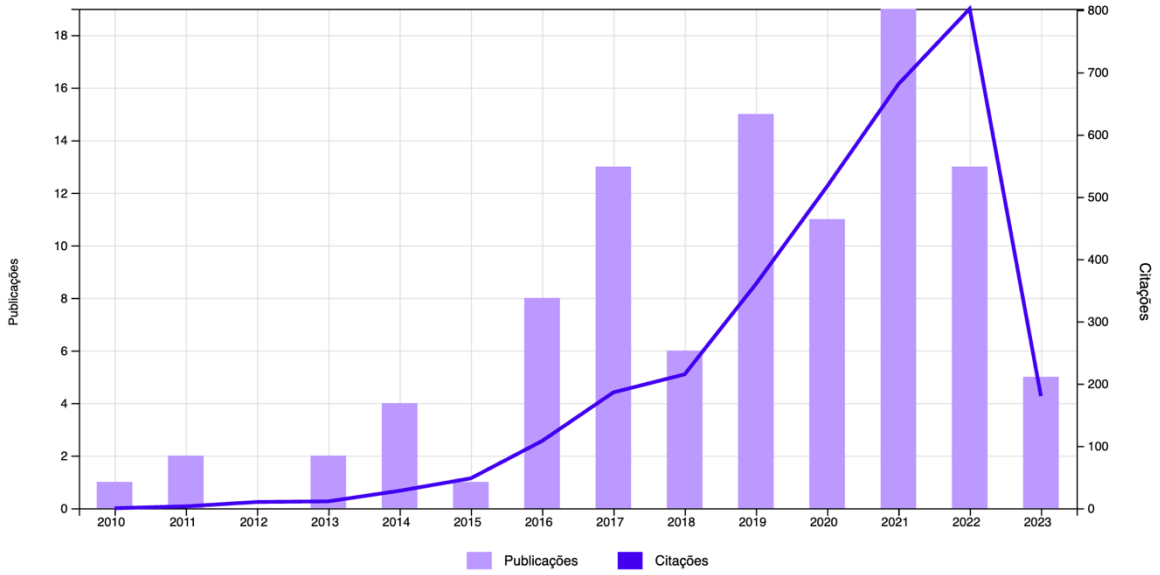

Figura 1- Publicações e citações sobre "*magnetic nanoparticles*", "*phosphorus*" e "*wastewater*".
Fonte: *Web of Science*

Em seguida foi realizada uma pesquisa bibliográfica a cerca dos resultados obtidos em laboratório pelos autores citados na Tabela 1. Foram selecionadas 10 dentre as 100 publicações encontradas na base de dados e analisadas as características das nanopartículas magnéticas utilizadas e a eficiência de remoção de P obtida pelos autores nas amostras de solução aquosa.

As publicações foram selecionadas de acordo com a sua relevância, considerando o número de citações, buscando abranger uma maior parte do espaço temporal obtido nos resultados da pesquisa.

Tabela 1- Características e eficiência de nanopartículas magnéticas na remoção de Fósforo.

Nanopartícula	SBET (Área Super Específica) - (m^2/g)	dp (Diâmetro médio do poro)-(nm)	Vp (Volume do poro) (cm^3/g)	Remoção de P (%)	Referência
Nanopartículas de óxido de zircônia (am-ZrO_2)	327	5	0,171	80-90%	(SU *et al.*, 2013)

Nanopartículas de óxido de ferro	82,2	15,6	-	18,3-96,8%	(YOON *et al.*, 2014)
Nanopartículas de $La(OH)_3/Fe_3O_4$	89,6	15-25	0,33	70%	(WU *et al.*, 2017)
Nanopartículas de óxido de ferro (Fe^0/FeOx-DE)	13,5	22,8	0,0769	66,8%	(WANG *et al.*, 2021)
Nanopartículas core@shell Fe_3O_4@SiO_2	62,14	3-5	-	-	(LAI *et al.*, 2016)
Nanopartículas core@shell bimagnéticas (CoFe2O4@γ-Fe2O3) - PACoM	134,05	4,0	0,1840	62-93%	(GUERRA *et al.,* 2020)
Nanopartículas de Fe_3O_4@SiO_2	124,3	9,36	0,29	88,5-92,3%	(LI *et al.*, 2022)
Nanopartículas de TiO_2*/Fe_3O_4	123,34	7,45	0,2488	45- 96%	(KONG *et al.*, 2022)
Nanopartículas de $Fe_3O_4/La(OH)^3$	71,31	7,61	0,261	69,4%	(AHMED; LO, 2020)
Nanopartícula de $CuFe_2O_4$	69,1	18,57	0,11	7-99%	(TU *et al.*, 2014)

ANÁLISE DE RESULTADOS

É possível observar pelo gráfico da Figura 1 que as palavras-chave escolhidas passaram a ser citadas conjuntamente como objeto de estudos a partir de 2010, quando foi publicado um trabalho sobre o tema. No total, foram obtidas 100 publicações e 3011 citações.

Entre os anos de 2010 e 2011 houve um discreto crescimento na quantidade de publicações e citações sobre o tema e em 2012 não houve publicação. Nos anos de 2013 e 2014 as pesquisas avançaram em termos de número de publicações e citações, em seguida houve uma queda no número de publicações em 2015. O comportamento do gráfico de publicações se mantém instável, mas com relação as citações a tendencia é de crescimento no número. O ano com maior quantidade de publicações sobre o tema foi 2021, e com relação a quantidade de citações, o ano com maior número foi o ano de 2022. Ainda assim, a quantidade de 18 publicações por ano, em 2021, é considerada discreta se comparada com outras áreas de pesquisa mais consolidada. Isto indica, que as pesquisas relacionadas às palavras-chave escolhidas neste estudo são recentes e, ainda, escassas.

Nos estudos selecionados para análise e expostos na Tabela 1 foram utilizadas amostras de solução aquosa com a finalidade de simular a faixa de concentração do esgoto doméstico levando em consideração que a concentração de P nos esgotos domésticos doméstico bruto podem variar de 4 a 12 mg/L (VON SPERLING *et al.*, 2009). Estas pesquisas foram realizadas em escala de bancada e além da eficiência de remoção foram também avaliadas a capacidade de adsorção e os fatores intervenientes na adsorção, como pH, dosagem de nanopartículas e concentração de P.

Nos estudos realizados por Yoon *et al.* (2014), Guerra *et al.* (2020), Li *et al.* (2022), Kong *et al.* (2022) e Tu *et al.* (2014), pôde-se observar que há uma grande faixa de variação de eficiência de remoção de P por meio do processo de adsorção de nanopartículas magnéticas. Isto ocorre porque foram consideradas a remoção de P em amostras sob condições de variação de pH. De acordo com Guerra *et al.* (2020) o pH do meio desempenha um papel importante na remoção de P, e este resultado pode ser explicado pela influência que o pH da solução tem na especiação tanto da superfície adsorvente quanto o adsorvato.

No trabalho realizado por Su *et al.* (2013) foi analisada a performance das nanopartículas de óxido de zircônia quanto as isotermas de adsorção. Foram avaliados os parâmetros experimentais e os ânions competitivos na remoção de fosfato, que são íons que podem interferir e competir na adsorção do P. A dessorção e a reutilização das nanopartículas também foram investigadas. Todos os ensaios de adsorção foram conduzidos em temperatura ambiente (25°), em amostras de 250 mL de solução aquosa com concentrações de P variando entre 5 a 50mgP/L, sob pH de 6. A concentração de nanopartículas foi fixada em 0,1g/L com tempo de contato de 8h. Para a analise da coexistência de ânions competitivos foram acrescentadas concentrações de 5mg/L de Cl^- , SO_4^{2-} e HCO_3^-. Para a dessorção foram utilizados 50mL de NaOH na amostra de 250mL de solução aquosa e nanopartículas, sob o tempo de contato de 12h.

Com relação às isotermas de adsorção, foram utilizados os modelos de Freundlich and Langmuir, mais comumente utilizados na literatura. O modelo que apresentou melhor ajuste foi de Langmuir, foi o R^2 foi mais próximo de 1 quando comparado ao modelo de Freundlich. A capacidade de adsorção do modelo de Langmuir foi determinada como 99,01mg/g, que segundo os autores, ficaram próximas das capacidades de adsorção mais elevadas obtidas na literatura até o ano de publicação deste estudo.

A remoção de P das amostras de manteve entre 80 e 90% mesmo após dois ciclos de lavagem, isto quer dizer, que mesmo após reutilizar as nanopartículas duas vezes, ainda houve elevada eficiência, demonstrando aplicabilidade. Após a investigação da interferência de íons competitivos existentes nas amostras, os resultados demonstraram que a remoção de P se manteve efetiva mesmo com a presença destes íons nas amostras, o que indica o potencial de aplicação desta técnica em escalas maiores.

YOON *et al.,* (2014) investigaram a remoção de fosforo em solução aquosa utilizando nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. Os experimentos, realizados em escala de bancada, foram conduzidos sob a temperatura de 30° em amostras de 50mL e em triplicata. Na primeira etapa, a concentração inicial de P utilizada foi de 2mgP/L e a dosagem de nanopartículas variou entre 0,1 e 2 g/L em 30ml de solução, 24h de tempo de

contato. Na segunda fase foi utilizada a concentração de 2mgP/L e a dosagem de 0,6g/L de nanopartículas. Nesta fase, as amostras foram coletadas em tempos de contato variados e houve também a variação da temperatura (15, 30 e 45° C). Em uma terceira fase, foi utilizada a concentração variando entre 2 e 20 mgP/L e as amostras foram coletadas após 24h de tempo de contato. Em uma quarta fase foi realizada a reutilização das nanopartículas em três ciclos de ensaios de adsorção em amostras de 2mgP/L, e em seguida os autores conduziram a fase de dessorção, utilizando uma solução de 1M de NaOH por 24h. Em uma quinta fase foi avaliada a influência das mudanças de pH na remoção do P em uma amostra de 2mgP/L com dosagem de 0,6g/L de nanopartículas.

Os resultados da primeira etapa demonstraram que a porcentagem de remoção aumenta de acordo com o aumento da dosagem de nanopartículas, mas a partir da concentração de 0,7g/L a remoção de P é de 100% e permanece constante até a dosagem máxima de 2g/L. Na segunda fase, onde houve concentração de P e dosagem constante, observou-se que a quantidade de P adsorvido aumenta com o tempo até as 5h de reação, quando a partir desse tempo, torna-se constante até 24h, quando é finalizado o ensaio. Com relação à temperatura, houve maior adsorção sob a temperatura mais elevada, que foi de 45° C.

Na terceira fase dos ensaios, quando foi variada a concentração de P de 2 a 20mgP/L, para uma dosagem fixa de 0,6g/L de nanopartículas, os autores observaram o decrescimento da remoção de P com o aumento das concentrações. Na concentração inicial de 2mgP/L foi removido 96,8% de P, esta remoção decresceu para 18,3% na concentração máxima de 20mg/L. Na quarta fase, ao realizar o primeiro ciclo de ensaio foi obtida a capacidade de adsorção de 3,06mgP/g, ao realizar a dessorção, foi possível recuperar 96,8% de P da amostra inicial. No segundo ciclo a capacidade de adsorção obtida foi de 2,11mgP/g e a recuperação de P foi de 90,5%. No terceiro ciclo os autores obtiveram uma capacidade de adsorção de 1,81mgP/g e 85,1% de recuperação.

Com relação à última fase dos ensaios, houve a variação do pH da solução com concentração de 2mgP/L e dosagem de 0,6g/L de nanopartículas. Foi observada a maior capacidade de adsorção sob a condição de pH mínimo de 2, que foi de 3,06mgP/g e a menor capacidade de adsorção com o pH máximo de 11, de 0,33mgP/g, o que indica que as condições ácidas são mais favoráveis à adsorção. Apesar disso, para a utilização desta condição em escala real há a necessidade de estudos mais avançados sobre a viabilidade da diminuição do pH no esgoto em ETEs, tendo em vista que este processo demanda custos adicionais, visto que, de acordo com Von Sperling (2014), o pH típico do esgoto doméstico encontra-se na faixa entre 6,7 e 8.

Após serem conduzidos os estudos das isotermas, o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich, resultando em uma capacidade de adsorção de 5,03mgP/g.

Wu *et al.* (2017) utilizaram nanopartículas magnéticas de $La(OH)_3/Fe_3O_4$ para remover P em amostras aquosas. Os experimentos de isotermas de adsorção foram realizados sob a temperatura de 23 e 37° C. Foi utilizada de 0,004g de nanopartículas em amostras de 40mL de solução de fosfato (dosagem de 0,1g/L de nanopartículas) com concentrações variando entre 0,5 e 15mgP/L, com o pH constante de 7. Em outra etapa, para avaliar a presença de outros íons nas amostras foram adicionadas concentrações de 10, 50, 100 mg/L de íons de Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} e HCO_3^{2-}, Ca^{2+} e Mg^{2+} em uma amostra com 2mgP/L de solução, 0,004 g de nanopartículas em uma amostra de 40ml e o pH foi mantido em 7. A amostra foi agitada em um *shaker* mecanizado por 2h a uma velocidade de agitação de 200rpm.

Para avaliar a influência das mudanças do pH, foi realizada as alterações do pH de 3 a 11, em amostras de 40ml com 0,004g de nanopartículas e 50mgP/L a 23° C. Em seguida, para avaliar o potencial de remoção e reuso das nanopartículas, amostras de 50mL, com 2 e 5mgP/L e 0,1g/L de nanopartículas passaram por 5 ciclos de adsorção-dessorção. Após ser magneticamente separadas, as nanopartículas foram colocaram em uma solução de 50mL de 1M NaOH por 2h a 23° C. Após esse processo, as eficiências de adsorção e dessorção foram calculadas.

Para as isotermas, foram empregados os modelos de Langmuir e Freundlich. As isotermas foram melhor descritas pelo modelo de Langmuir, com as capacidades máximas de adsorção de 83,5mgP/L e 122,2mgP/L para 23 e 37° C, respectivamente, indicando que o processo de adsorção foi endotérmico. Para os experimentos que analisaram a seletividade das nanopartículas diante da presença de outros íons, os resultados demonstraram que as nanopartículas apresentaram forte seletividade e grande potencial para serem utilizadas em amostras reais de esgoto doméstico de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs).

Com relação ao pH, a adsorção do P, assim como nos estudos descritos anteriormente, demonstrou ser fortemente dependente do pH. Para o pH maior que 6, a capacidade de remoção de P decresceu fortemente. Na avaliação da eficiência e capacidade de reuso das nanopartículas, mesmo após 5 ciclos de utilização do material, não foi observada diminuição no desempenho da adsorção e dessorção em comparação com as nanopartículas frescas. A eficiência de remoção, após a dessorção ficou superior a 70% em todos os 5 ciclos, sugerindo que as nanopartículas têm alto potencial para utilização em maiores escalas.

Nos estudos realizados por Wang *et al.* (2021) os experimentos de adsorção foram conduzidos em escala de bancadas, com tempo de contato variando entre 0 e 60min, em amostras de solução aquosa com concentração de variando entre 0 e 125 mgP/L. Inicialmente foi fixado o valor do pH em 7 e a dosagem de 0,02g de nanopartículas em uma amostra de 60mL de solução (dosagem de 0,33g/L).

Para avaliar a influência do pH, foi utilizada uma dosagem de 0,02g de nanopartículas em uma amostra de 60mL com concentração de 25mgP/L, com tempo de contato de 30min. Em seguida, o pH foi variado com a utilização de 0,1M NaOH e HCl. Assim como nos estudos anteriores, foram analisados os efeitos da coexistência de íons adicionando 25mg/L de de Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- e CO_3^{2-}, com o pH fixado em 7. Posteriormente, foi analisada a capacidade de reuso das nanopartículas em 3 ciclos consecutivos de adsorção e dessorção em uma amostrada de 60 mL, 25mgP/L e pH=7. As amostras foram agitadas em um *shaker* mecanizado a 170 rpm, a 25° C por 30min. As nanopartículas foram regeneradas por 0,1M NaOH e 0,1M HCl por 2h a 25° C para realização da dessorção e para avaliar seu desgaste sob mudanças de pH, em seguida lavadas em água deionizada e secas para poder ser reutilizadas no ciclo seguinte. Com isso, foram calculadas a remoção e a capacidade de adsorção.

Os resultados referentes à capacidade de adsorção demonstraram que o modelo que mais se adequou foi o de Langmuir, resultado em uma capacidade de adsorção de 37 mgP/g. Com relação a coexistência dos íons nas amostras, a presença de 25mg/L de SO_4^{2-} inibiu a adsorção de P, resultando numa diminuição de 7,62% da remoção. Segundo os autores, a razão para esta interferência é que o S e o P possuem morfologia aniônica semelhantes, consequentemente, esses dois ânions competiram pelos sítios ativados das nanopartículas de Fe^0/FeOx-DE. Mas na presença dos íons de Cl^-, NO_3^-, HCO_3^- e CO_3^{2-} houve um aumento de 12,2%, 12,2%, 25,9%, 29% e 33,6%, respectivamente, indicando que as nanopartículas apresentam uma boa seletividade para o P, apesar da diminuição da remoção na presença de SO_4^{2-}, demonstrando um alto potencial para recuperação de P em esgoto doméstico.

Com relação ao reuso das nanopartículas, quando o terceiro ciclo foi completado, a capacidade de adsorção reduziu para 23,9 e 7,58 mgP/g nas soluções de NaOH e HCl, representando como 66,8 % e 21,2% do original, respectivamente. Os autores destacam que a dessorção por solução de HCl teve mais efeitos negativos do que o NaOH, que pode ser justificada pela perda de íons $Fe^{2+/}Fe^{3+}$ existentes em condições ácidas durante a lavagem.

No trabalho dos autores Lai *et al.* (2016), foram utilizadas as nanopartículas magnéticas do tipo core@shell de Fe_3O_4@SiO_2, as isotermas de adsorção foram analisadas em amostras com 0,1g de nanopartículas em 100 mL de solução com concentrações de P variando entre 0 e 200mgP/L, sem ajuste de pH. As amostras foram agitadas em um *shaker* mecanizado a 180 rpm por 24h a 25° C de temperatura e foram adotados os modelos de Langmuir e Freundlich.

Os resultados obtidos com relação as isotermas, o coeficiente de correlação do modelo de Langmuir foi mais elevado que o do modelo de Fruendlich, indicando que o modelo de Langmuir é o que mais se ajusta e que indica a máxima capacidade de adsorção do material, que foi de 1,2 mg/g. Esta baixa capacidade adsorção foi justificada pelos autores como esperada, devido as nanopartículas do tipo core@shell ser caracterizado por apresentar um núcleo e uma casca, nas nanopartículas de Fe_3O_4@SiO_2 a casca é formada por sílica, material que não apresenta boa capacidade de adsorção de P.

Com relação ao trabalho de Guerra *et al.* (2020), os autores utilizaram as nanopartículas do tipo Core@shell bimagnéticas de $CoFe_2O_4$@γ-Fe_2O_3. Para avaliar a eficiência de adsorção e de dessorção foram utilizadas amostradas de solução aquosa fosfatadas com concentrações variando entre 10 e 130 mgP/L, com dosagem de 10 mg em amostras de 15mL de solução. Os experimentos foram conduzidos nas condições de pH=2, agitação, em *shaker* mecanizado, de 200rpm, tempo de contato de 180min e temperatura de 25° C.

Na etapa de dessorção, as amostras com as nanopartículas com P adsorvido foram lavadas três vezes com solução de NaOH de 0,01mol/L, em seguida, 10mg das nanopartículas lavadas foram reutilizados nos testes de adsorção, sob as mesmas condições do ciclo inicial.

O modelo de Freundlich foi o que mais se adequou, indicando uma capacidade máxima de adsorção de 71,2mg/g. Apesar das nanopartículas utilizadas neste estudo serem nanopartículas do tipo core@shell, assim como no estudo de Lai *et al*. (2016), Guerra *et al.* (2020) justificam que este material utilizado apresenta um núcleo fortemente magnético e uma casca com alta capacidade de adsorção de P.

Além da capacidade de adsorção, este estudo obteve bons resultados quanto ao reuso das nanopartículas. Foi obtida uma capacidade inicial de 96,5% de remoção de P e a completa recuperação do material adsorvente, ao longo de 3 ciclos de lavagem as nanopartículas perderam apenas 6% da sua capacidade de adsorção. O que indica o potencial de utilização do material. Estudos mais detalhados e em escalas maiores poderão dar outras respostas a cerca da sustentabilidade e eficiência do uso deste material.

Em se tratando dos estudos realizados por Li *et al.* (2022) foram utilizadas as nanopartículas de Fe_3O_4@SiO_2. Os ensaios de adsorção foram conduzidos em amostras de 80 mL com 100mgP/L e dosagem variando entre 0,01-0,08g de nanopartículas por amostra, que foram agitadas a 180rpm por 5h a 30° C. Para as isotermas de adsorção a concentração inicial das amostras de solução aquosa enriquecida com P foi de 10 a 250mgP/L em amostras de 80mL acrescidas com 0,05g de adsorvente com diferentes temperaturas (30, 40 e 50° C). para analisar a influência do pH foram realizados ensaios de adsorção sob a faixa de pH de 3-11.

Os resultados demonstraram que houve aumento da capacidade de adsorção até a dosagem de 0,05g de nanopartículas, em seguida a capacidade de adsorção foi decaindo. Esta capacidade para esta dosagem foi de 152,3mgP/g e remoção de 95,19% do P da amostra. Com a variação de pH, foi obtida a eficiência máxima de 92,3% no pH mínimo utilizado (pH=2).

Com relação às isotermas, o modelo de Langmuir foi o que mais se adequou e indicou capacidade máxima de adsorção de 223,6mgP/g. Ao analisar a capacidade de reuso das nanoparticulas, os autores observaram que mesmo após três ciclos a eficiência se manteve estável ao longo dos ensaios, com médias de remoção maiores que 88,5%. Assim como nos estudos de Wu *et al.* (2017) e Guerra *et al.* (2020), neste estudo, o material demonstrou um bom potencial de aplicabilidade, por manter uma média de 89% de remoção de P mesmo após 3 ciclos de lavagem e reutilização do material.

Kong *et al.* (2022) estudaram a eficiência de remoção de P por meio de adsorção em nanopartículas de TiO_2*/Fe_3O_4 em amostras com concentrações de P que variavam entre 10 e 200mg/L. Foi verificada a influencia dos valores de pH na capacidade de adsorção, os autores variaram o pH da amostra entre 1-10 e obtiveram melhores resultados em pH menores, em seguida foi fixado o valor de pH=6, dentro da faixa de pH do esgoto doméstico, a temperatura escolhida foi a temperatura ambiente (25°C) e uma dosagem de 1g/L de material adsorvente. Foi analisada a influência da coexistência dos íons Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} e CO_3^{2} com concentrações variadas de 10, 100 e 200mg/L em amostras com 10mgP/L e dosagem de 0,1g/L de nanopartículas.

Com relação às isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir pôde ser melhor utilizado para descrever a capacidade máxima de adsorção, que foi de 56,6, 64,6 e 67,6mg/g para as temperaturas de 10, 25 e 35 ° C, demonstrando que a capacidade máxima de adsorção é crescente com o aumento da temperatura.

Ao estudar a possível interferência de outros íons nas amostras, os autores encontraram como resultado que não houve influência significante na capacidade de adsorção, mesmo com a coexistência de Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} e CO_3^{2-}. A eficiência de recuperação foi de 85% após 5 ciclos de lavagem e reutilização do material adsorvente, indicando que o material tem um bom potencial de utilização.

Ahmed e Lo (2020) avaliaram a capacidade de remoção de P das nanopartículas de Fe_3O_4/$La(OH)_3$. Para obter as isotermas de adsorção, foi utilizada uma dosagem de 0,1g/L de nanopartículas em amostras com concentrações variando entre 0,5 e 250mgP/L. Para avaliar os efeitos da variação do pH, os autores utilizaram amostras com dosagem de 0,5g/L de nanopartículas e concentração de 5mgP/L, variando o pH entre 4 e 10.

Para avaliar a capacidade de reuso das nanopartículas foram realizados 10 ciclos de adsorção-dessorção em amostra com concentração de 5mgP/L e dosagem de 0,1g/L de nanopartículas. Para a dessorção foi utilizada uma solução de 1M de NaOH para alteração do pH. Em seguida, a eficiência da dessorção foi calculada.

Os dados de isotermas foram bem descritos pelo modelo de Langmuir, a máxima capacidade de adsorção foi de 253,83mg/g, o que, de acordo com Ahmed e Lo (2020), é indicativo de uma excelente capacidade quando comparado com outros materiais adsorventes.

Com relação ao pH, a remoção de P se mostrou ser fortemente dependente do pH, pois a capacidade de remoção de P decresce com o aumento do pH. De acordo com os autores, resultados semelhantes foram obtidos em outros estudos, o que foi constatado nos estudos analisados neste trabalho.

As nanopartículas demonstraram eficiência para remover 99,7% do P e manteve a eficiência de 60% após 10 ciclos de lavagem, sugerindo um grande potencial de uso e reuso destas nanopartículas para a recuperação de P em efluentes de esgoto doméstico.

No trabalho de Tu e You (2014) foram utilizadas nanopartículas bimetais de ferrita ($CuFe_2O_4$). Nos ensaios de adsorção foram utilizadas amostras com concentração de 50mgP/L e dosagem de 0,03g de nanopartículas. As amostras foram agitadas em *shaker* mecanizado a velocidade de 30rpm por 2h de tempo de contato.

Para a dessorção, o processo foi repetido por 3 vezes, ou seja, foram realizados em 3 ciclos para avaliação da capacidade de reutilização das nanopartículas. Os resultados demonstraram maior eficiência de adsorção sob um pH da amostra de 2,4, resultando em 99,9% de remoção de P da amostra de solução aquosa enriquecida com P. Após os ensaios de adsorção e dessorção, sob pH de 3,12, foi obtida uma eficiência de 99,3% no primeiro ciclo e de 94,2 e 91,6% nos ciclos subsequentes. Variando o pH da amostra entre 2,64 e 9,06 a eficiência de remoção variou entre 99,9 e 9,9%, respectivamente, em seguida, aumentou-se o pH para 10,92 e a remoção decresceu para 7%, evidenciando a relação entre a eficiência de adsorção com a variação do pH.

Em relação às isotermas, O modelo de Freundlich foi o que melhor se adequou e demonstrou capacidade máxima de adsorção de 13,48mg/g. Para a dessorção, os resultados demonstraram que aproximadamente 78% e 66% do P foi dessorvido, esta eficiência de dessorção indica que o processo de remoção pode ser utilizado em escalas maiores.

Ao analisar estes estudos, é possível observar que eles evidenciam que a capacidade de adsorção e a eficiência estão relacionadas com o pH da amostra. As nanopartículas também apresentaram boa seletividade com relação a presença de outro íons no esgoto doméstico.

No trabalho de Lai *et al.* (2016), as nanopartículas do tipo core@shell de Fe_3O_4@SiO_2 apresentaram baixa capacidade de adsorção, justificado pelos autores que foi devido à baixa capacidade adsortiva de SiO2 com relação ao P. Apesar deste resultado, as nanopartículas têm demonstrado eficiência mesmo após alguns ciclos de lavagem, este resultado é favorável para a diminuição dos custos e para a sustentabilidade da técnica.

As pesquisas com a utilização de nanopartículas na remoção e recuperação de P tem evoluído, mas estes estudos em sua ampla maioria ainda se mostram em etapa inicial. Ainda são necessários estudos em escalas mais avançadas, para que sejam avaliados a eficiência e os custos da técnica.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A utilização das nanopartículas magnéticas como material adsortivo para remover fósforo de efluentes tem recebido destaque atualmente nas pesquisas acadêmicas, isto porque a preocupação com o aumento demanda deste nutriente na produção de alimentos também tem crescido. Com este estudo, é possível obter respostas sobre a eficiência da remoção de fósforo em efluentes utilizando nanopartículas magnéticas.

As pesquisas descritas neste trabalho evidenciaram a relação entre a eficiência de adsorção com o pH ácido da amostra e que mesmo com o pH próximo ao pH típico do esgoto doméstico, as nanopartículas demonstraram ser eficientes. Além da eficiência, as nanopartículas demonstraram ser capazes de ser recuperadas e reutilizadas, o que fortalece a sustentabilidade do processo. Alcançando uma boa eficiência de remoção de fósforo em águas residuárias, a utilização das nanopartículas magnéticas podem tornar-se uma importante ferramenta para promover a recuperação e reutilização do fósforo para a agricultura, mitigando os problemas ambientais causados pela exploração das rochas fosfáticas e evitando o seu possível esgotamento.

Ao avaliar os avanços das pesquisas atuais, fica evidente a necessidade de estudos mais detalhados e em escalas maiores, como escala-piloto, para que seja avaliada a sustentabilidade e viabilidade da sua utilização em escala real.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMED, S.; LO, I. M. C. Phosphate removal from river water using a highly efficient magnetically recyclable Fe3O4/La(OH)3 nanocomposite. **Chemosphere**, v. 261, p. 128118, 1 dez. 2020.
2. ALMANASSRA, I. W. et al. A state of the art review on phosphate removal from water by biochars. **Chemical Engineering Journal,** v. 409, 1 abr. 2021.
3. COOPER, J. et al. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 57, p. 78–86, dez. 2011.
4. DAOU, T. J. et al. Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4494–4505, 4 set. 2007.
5. DRENKOVA-TUHTAN, A. et al. Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @ Fe3O4/SiO2 particles with magnetic harvesting. **Water Research**, v. 109, p. 77–87, 1 fev. 2017.
6. FANG, W. et al. Formation of Fe3O4@ZrO2 nanocomposite and its performance as a magnetic adsorbent for phosphate uptake: Influences of end-point pH and stirring rate during synthesis process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 145, p. 194–202, 1 maio 2019.
7. GUERRA, A. A. A. M. et al. Efficient uptake of phosphorus from water by core@shell bimagnetic nanoadsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 1 ago. 2020.
8. KONG, X. et al. Recovery of phosphorus from aqueous solution by magnetic TiO2*/Fe3O4 composites. **Chemical Physics Letters,** v. 787, p. 139234, 1 jan. 2022.
9. LAI, L. et al. Adsorption of phosphate from water by easily separable Fe 3 O 4 @SiO 2 core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 465, p. 76–82, 1 mar. 2016.
10. LI, S. et al. MgO coated magnetic Fe3O4@SiO2 nanoparticles with fast and efficient phosphorus removal performance and excellent pH stability. **Chemosphere**, v. 307, p. 135972, nov. 2022.
11. MEHTA, D.; MAZUMDAR, S.; SINGH, S. K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 244–265, 1 set. 2015.
12. Steen, I. Phosphorus Availability in the 21st Century: Management of a Nonrenewable Resource. **Phosphorus & Potassium**, v. 217, p. 25-31, 1998.
13. SU, Y. et al. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles. **Water Research**, v. 47, p. 5018-5026, 23 maio 2013.
14. TU, Y. J. et al. Application of magnetic nanoparticles for phosphorus removal/recovery in aqueous solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 148–154, 1 jan. 2015.
15. TU, Y.-J.; YOU, C.-F. Phosphorus adsorption onto green synthesized nano-bimetal ferrites: **Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation. Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 285–292, 1 set. 2014.

16. VON SPERLING, M., ANDRADE NETO, C. O.; VOLSCHAN JUNIOR, I.; FLORÊNCIO, L. **Capítulo 2: Impacto dos Nutrientes do Esgoto Lançado em Corpos de Água.** In: BASTOS, S.; VON SPERLING, M. (coord). Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. Rio de Janeiro: PROSAB/FINEP. p. 26- 51. 2009
17. VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4ª ed. Belo Horizonte: UFMG,. 472 p. 2014.
18. WANG, J. et al. Magnetic Fe0/iron oxide-coated diatomite as a highly efficient adsorbent for recovering phosphorus from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 412, p. 128696, 15 maio 2021.
19. WU, B. et al. Highly efficient and selective phosphate removal from wastewater by magnetically recoverable La(OH) 3 /Fe 3 O 4 nanocomposites. **Water Research**, v. 126, p. 179-188, 1 dez 2017.
20. YAN, L. GUO et al. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe3O4@LDHs composites with easy magnetic separation assistance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 448, p. 508–516, 5 jun. 2015.
21. YOON, S.-Y. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 341–347, 15 jan. 2014.