

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**  
**UTILIZANDO NANOADSORVENTES CORE-SHELL**  
**BIMAGNÉTICOS**  
**(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

**ANA ALICE ANDRADE MEIRELES GUERRA**

**ORIENTADORA: ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM**

**COORIENTADOR: ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL**  
**E RECURSOS HÍDRICOS**

**BRASÍLIA/DF: MARÇO - 2020**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL**

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS UTILIZANDO  
NANOADSORVENTES CORE-SHELL BIMAGNÉTICOS ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )**

**ANA ALICE ANDRADE MEIRELES GUERRA**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA  
CIVIL E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
TECNOLOGIA AMBIENTAL E RECURSOS HÍDRICOS.**

**APROVADA POR:**

---

**Prof. Ariuska Karla Barbosa Amorim, Dr. (ENC-UnB)  
(Orientadora)**

---

**Prof. Alex Fabiano Cortez Campos, Dr. (Faculdade UnB- Planaltina)  
(Coorientador)**

---

**Prof. Yovanka Pérez Ginoris, Dr. (ENC-UnB)  
(Examinador Interno)**

---

**Prof. Marcelo Zaiat, Dr. (EESC/USP)  
(Examinador Externo)**

**BRASÍLIA/DF, 10 DE MARÇO DE 2020**

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rômulo e Célia, por estarem ao meu lado em todos os momentos e pelo amor incondicional.

Aos meus avós por todo o carinho e toda a atenção prestados.

À minha irmã, Ana Clara, pelo carinho e apoio.

Ao meu companheiro, Rodolfo, por me dar apoio e encorajamento em todas as dificuldades e por fazer a minha vida muito mais leve.

À professora Ariuska, pela amizade, orientação, atenção e apoio tanto acadêmico quanto emocional.

Ao professor Alex, pela amizade, disponibilidade e direcionamento profissional e na pesquisa.

Aos meus amigos do PTARH, pela ajuda e pela descontração durante essa difícil caminhada.

Aos professores do PTARH, pelos ensinamentos e disponibilidade.

À professora Yovanka, pela atenção e conversas encorajadoras.

Ao Rafael, por ter muito compromisso com tudo e pelo apoio no laboratório

Às meninas do laboratório de saneamento ambiental, pela disponibilidade e pelos momentos de descontração.

À UnB e a FAP-DF, pelos auxílios para participação de eventos.

Ao CNPq, pela concessão de bolsa durante o Mestrado

## RESUMO

Fósforo (P) é um elemento fundamental e limitante às formas de vida aquáticas. Entretanto, altas concentrações de nutrientes (P e nitrogênio) podem ocasionar eutrofização de ambientes aquáticos. O P é comumente encontrado nas águas residuárias e este deve ser removido para se evitar problemas na qualidade da água de corpos receptores. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de P de soluções aquosas de fosfato e efluentes de estação de tratamento de esgoto (ETE) utilizando nanoadsorventes core-shell bimagnéticos ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). O material foi sintetizado a partir de uma coprecipitação hidrotérmica, seguida de um tratamento de superfície para a síntese da camada externa. Dois nanoadsorventes de tamanhos médios diferentes (PACoM e PACo) foram sintetizados para se avaliar a influência do tamanho na adsorção. Ensaios de difração de raios X, de microscopia eletrônica de transmissão, de espectroscopia de infravermelho, de caracterização magnética e textural foram realizados para caracterizar os nanoadsorventes estudados. Os parâmetros avaliados na remoção de P foram: pH do meio, tempo de contato, concentração inicial de P, temperatura e presença de íons interferentes. Experimentos com efluente de estação de tratamento de esgoto foram realizados para a análise preliminar da capacidade de remoção de P pelas nanopartículas em matrizes reais. Quanto menor o pH da solução, maior é o percentual de remoção de P. O estado de equilíbrio foi atingido dentro de 2 horas. O modelo de pseudo-segunda-ordem apresentou o melhor ajuste aos dados cinéticos. Em relação aos dados de equilíbrio, o modelo de Freundlich se ajustou melhor, indicando que multicamadas são formadas e que fisissorção acontece na adsorção de P. Valores de capacidade máxima de adsorção de 71,2 e 46,9 mg/g foram obtidos para PACoM e PACo, respectivamente. A partir da análise termodinâmica do processo verificou-se que a adsorção é espontânea, endotérmica e há um aumento da desordem na interface sólido/líquido. O material apresentou boa performance em matriz de efluente secundário de ETE com uma remoção de P de 70% para PACoM e de 49% para PACo sem prévio ajuste de pH da amostra. Os testes de reuso comprovaram que os nanoadsorventes podem ser reutilizados. Por fim, conclui-se que o material possui grande potencial para ser aplicado como tecnologia de remoção de P a partir de águas residuárias de origem doméstica.

**Palavras-chave:** remoção de P, águas residuárias, nanopartículas magnéticas, adsorção.

## ABSTRACT

Phosphorus (P) is a fundamental and limiting element to aquatic life forms. However, high concentrations of nutrients (P and nitrogen) may cause eutrophication of aquatic environments. P is commonly found in wastewater and it must be removed in order to avoid problems related to water quality in the receiving water bodies. Thus, this work aimed to evaluate the P removal from phosphate aqueous solution and wastewater treatment plants effluents by core-shell bimagnetic nanoadsorbents ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). The material was synthesized from a hydrothermal coprecipitation, followed by a surface treatment. Two samples of nanoadsorbents of different mean size (PACoM and PACo) were synthesized to evaluate the influence of the adsorbents size on the P adsorption. Tests of x-ray diffraction measurements, transmission electronic microscopy, infrared spectroscopy and magnetic and textural characterization were performed to characterize the studied nanoadsorbents. The analyzed parameters for P removal were: pH, time of contact, initial P concentration, temperature and the presence of interfering ions. Tests using wastewater treatment plant effluent were carried out to preliminary analyze the capacity of P removal by the nanoadsorbents using a real sample. The lower the solution pH is, the greater the P removal is. The equilibrium was achieved within two hours. The pseud-second-order model best fits the kinetic data. In relation to the equilibrium data, the Freundlich model presented the best adjustment, suggesting that multilayers are formed and physisorption occurs in the P removal. Maximum adsorption capacity of 71.2 and 46.9 mg/g were obtained for PACoM and PACo, respectively. Analyzing thermodynamically the process, it was concluded that the adsorption is spontaneous, endothermic and an increase in the disorder in the solid/liquid interface occurs. The material presented good performance with wastewater treatment plant secondary effluent, with a P removal of 70% for PACoM and 49% for PACo without previous pH adjustment. The reuse tests proved that the nanoadsorbents can be reused. It was concluded that the material has great potential to be applied as technology for P removal from domestic wastewater.

**Keywords: phosphorus removal, wastewater, magnetic nanoparticles, adsorption.**

## SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVOS.....	4
2.1 – OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 – FÓSFORO NAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS .....	5
3.2 – REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS POR MEIO DE ADSORÇÃO EM NANOADSORVENTES MAGNÉTICOS .....	7
3.2.1 – Equilíbrio e isothermas de adsorção .....	9
3.2.2 – Cinética de adsorção .....	12
3.2.3 – Influência do pH na adsorção .....	14
3.2.4 – Seletividade .....	17
3.2.5 – Parâmetros termodinâmicos .....	18
3.2.6 – Nanoadsorventes compostos por nanopartículas magnéticas.....	20
3.2.7 – Nanopartículas core-shell bimagnéticas do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	28
3.3 – DESSORÇÃO E RECUPERAÇÃO DE P E DOS NANOADSORVENTES ..	29
4 – METODOLOGIA.....	31
4.1 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MATERIAL DOS NANOADSORVENTES .....	32
4.1.1 – Síntese dos nanoadsorventes magnéticos .....	32
4.1.2 – Caracterização Material das Nanopartículas .....	34
4.1.2.1 – Difração de Raios X (DRX) .....	35
4.1.2.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	36
4.1.2.3 – Análise de adsorção por Espectroscopia de Infravermelho.....	36
4.1.2.4 – Caracterização textural BET.....	37
4.1.2.5 – Caracterização magnética .....	40
4.1.2.6 – Potencial zeta.....	41
4.2 – EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO .....	42
4.2.1 – Influência do pH da solução .....	43
4.2.2 – Influência do tempo de contato .....	43
4.2.3 – Obtenção das isothermas de adsorção e parâmetros termodinâmicos.....	43
4.2.4 – Influência da presença de outros íons na solução.....	44
4.2.5 – Ensaio de adsorção com efluente secundário.....	44

4.2.6 – Métodos analíticos .....	45
4.3 – RECUPERAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	46
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
5.1 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA .....	47
5.1.1 – Difração de raios X.....	47
5.1.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	48
5.1.3 – Caracterização magnética .....	51
5.1.4 – Área superficial BET .....	52
5.1.5 – Espectroscopia de infravermelho.....	56
5.2 – TESTES DE ADSORÇÃO EM BATELADA .....	57
5.2.1 – Influência do pH .....	57
5.2.2 – Influência do tempo de contato .....	59
5.2.3 – Isotermas de adsorção.....	65
5.2.4 – Análise termodinâmica .....	69
5.2.5 – Efeito de íons coexistentes .....	73
5.2.6 – Ensaios com efluente da ETE Brasília Norte .....	74
5.2.7 – Estudos de recuperação das nanopartículas.....	77
6 – CONCLUSÕES .....	80
7 – RECOMENDAÇÕES FUTURAS .....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	83

## Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Estudos de avaliação das isothermas e de parâmetros termodinâmicos de adsorção de P por nanopartículas .....	23
Tabela 3.2 – Estudos de avaliação da cinética de adsorção de P por nanopartículas .....	25
Tabela 4.1 – Laboratórios de caracterização material .....	34
Tabela 5.1 – Dados de caracterização morfológica .....	51
Tabela 5.2 – Propriedades Texturais das nanopartículas .....	55
Tabela 5.3 – Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda-ordem .....	61
Tabela 5.4 – Comparação da taxa de segunda ordem .....	62
Tabela 5.5 – Dados de equilíbrio para o modelo de Langmuir .....	66
Tabela 5.6 – Dados de equilíbrio para o modelo de Freundlich .....	66
Tabela 5.7 – Dados de equilíbrio - Freundlich .....	69
Tabela 5.8 – Capacidade máxima nanoadsorventes .....	69
Tabela 5.9 – Parâmetros termodinâmicos .....	71
Tabela 5.10 – Dados de efluente secundário da ETE Brasília Norte .....	75



## Lista de figuras

Figura 3.1 – Influência do pH na carga da superfície das nanopartículas. ....	15
Figura 3.2 – Diagrama de Especiação do ácido fosfórico .....	16
Figura 3.3 – Razão entre a superfície e o volume para uma esfera .....	21
Figura 3.4 – Estrutura core-shell da nanopartícula a ser estudada. ....	28
Figura 4.1 – Etapas da metodologia .....	31
Figura 4.2 – Esquema representativo da síntese das nanopartículas. ....	34
Figura 4.3 – Difração de Raios X por um cristal.....	35
Figura 4.4 – Classificação de isotermas .....	39
Figura 4.5 – Classificação de ciclo de histerese .....	40
Figura 4.6 – Esquema geral dos ensaios de adsorção em batelada.....	43
Figura 4.7 – Fluxograma da ETE Brasília Norte.....	45
Figura 5.1 – Difratoograma de Raios X do nanoadsorvente PACoM com respectivos índices de Miller .....	47
Figura 5.2 – Difratoograma de Raios X do nanoadsorvente PACo com respectivos índices de Miller .....	48
Figura 5.3 – Imagem de MET do nanoadsorvente PACoM.....	48
Figura 5.4 – Imagem de MET do nanoadsorvente PACo .....	49
Figura 5.5 – Histograma de distribuição de tamanhos ajustados à função de distribuição log-normal (curva vermelha) para o nanoadsorvente PACoM.....	50
Figura 5.6 – Histograma de distribuição de tamanhos ajustados à função de distribuição log-normal (curva vermelha) para o nanoadsorvente PACo .....	50
Figura 5.7 – Curva de magnetização à temperatura ambiente dos nanoadsorventes. ....	52
Figura 5.8 – Curva de magnetização em baixo campo.....	52
Figura 5.9 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do nanoadsorvente PACoM .....	53
Figura 5.10 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do nanoadsorvente PACo .....	53
Figura 5.11 – Distribuição de tamanho de poros para o nanoadsorvente PACoM .....	54
Figura 5.12 – Distribuição de tamanho de poros para o nanoadsorvente PACo.....	55
Figura 5.13 – Espectros de infravermelho dos nanoadsorventes antes (PACo e PACoM) e após adsorção (PACoM-P e PACo-P) .....	56
Figura 5.14 – Dependência do potencial zeta dos nanoadsorventes com o pH do meio	58
Figura 5.15 – Influência do pH da solução na remoção de P .....	58
Figura 5.16 – Influência do tempo na remoção de P pelos nanoadsorventes.....	59

Figura 5.17 – Ajuste de dados ao modelo de pseudo-segunda-ordem para os dois nanoadsorventes .....	60
Figura 5.18 – Gráfico $q_t$ versus $t^{1/2}$ para análise intrapartícula de PACoM.....	63
Figura 5.19 – Gráfico $q_t$ versus $t^{1/2}$ para análise intrapartícula de PACo .....	63
Figura 5.20 – Gráfico $B_t$ versus Tempo de PACoM .....	64
Figura 5.21 – Gráfico $B_t$ versus Tempo de PACo .....	64
Figura 5.22 – Ajuste de dados aos modelos de equilíbrio para PACoM.....	65
Figura 5.23 – Ajuste de dados aos modelos de equilíbrio para PACo .....	66
Figura 5.24 – Ajuste de dados ao modelo de equilíbrio de Freundlich para PACoM....	68
Figura 5.25 – Ajuste de dados ao modelo de equilíbrio de Freundlich para PACo .....	68
Figura 5.26 – Isotermas de adsorção para PACoM .....	70
Figura 5.27 – Isotermas de adsorção para PACo.....	70
Figura 5.28 – Gráfico de van't Hoff para os dois nanoadsorventes .....	71
Figura 5.29 – Influência da presença de íons coexistentes na remoção de P por PACoM .....	73
Figura 5.30 – Influência da presença de íons coexistentes na remoção de P por PACo	74
Figura 5.32 – Comparação amostra de efluente secundário com solução aquosa de fosfato .....	77
Figura 5.33 – Ensaio de reuso das nanopartículas - PACoM .....	78
Figura 5.34 – Ensaio de reuso das nanopartículas – PACo .....	79

## Lista de Abreviações, Nomenclatura e Símbolos

A: área superficial total ( $\text{nm}^2$ )

a: dosagem de adsorvente ( $\text{g/L}$ )

Ads: adsorbato

$a_e$ : atividade do adsorbato em solução no equilíbrio

$A_m$ : área ocupada por uma molécula de gás ( $\text{nm}^2$ )

$a_s$ : atividade do adsorbato na superfície adsorvente no equilíbrio

BET: Brunauer, Emmett e Teller

C: constante relacionada ao tamanho do poro

$c_0$ : concentração inicial do adsorbato na fase líquida ( $\text{mg/L}$ )

$c_{eq}$ : concentração do adsorbato em equilíbrio na fase fluida ( $\text{mg/L}$ )

$C_{ideal}$ : concentração inicial ideal de fosfato

D: diâmetro médio das partículas ( $\text{nm}$ )

d: distância interplanar entre as camadas da rede cristalina ( $\text{nm}$ )

$D_{maior}$ : diâmetro da maior partícula

$D_{menor}$ : diâmetro da menor partícula

DQO: Demanda Química de Oxigênio

E: força do campo magnético.

ETEs: estações de tratamento de esgoto

$f(K_a)$ : função de Henry;

K: constante termodinâmica de equilíbrio

$K_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

$K_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda-ordem ( $\text{g/mg min}$ )

$K_f$ : constante de Freundlich ( $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ )

$K_i$ : Constante de Taxa de Difusão Intrapartícula

$K_l$ : Constante de Langmuir ( $\text{L/mg}$ )

$K_p$ : constante que depende da forma das partículas

LabMic: Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução

LNAA: Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada

LSA: Laboratório de Saneamento Ambiental

m: massa de adsorvente ( $\text{g}$ )

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

$M_{ideal}$ : massa inicial ideal de nanopartículas

$M_{ideal2}$ : massa ideal de nanopartículas  
 $M_s$ : magnetização de saturação  
 $n$ : constante de curvatura da curva de Freundlich  
 $N$ : número inteiro  
 $N_{av}$ : número de avogadro  
OAP: organismos acumuladores de fósforo  
P: fósforo  
 $P_0$ : pressão de saturação do gás (mmHg)  
PACo: nanoadsorvente de maior tamanho médio  
PACoM: nanoadsorvente de menor tamanho médio  
 $pH_{ótimo}$ : pH ótimo  
 $pH_{PZC}$ : ponto de carga zero  
PTARH: Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos  
 $q$ : capacidade de adsorção do adsorvente  
 $q_{eq}$ : capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (mg/g)  
 $q_m$ : capacidade de adsorção máxima (mg/g)  
 $q_t$ : capacidade de adsorção do adsorvente no tempo  $t$  (mg/g)  
 $R$ : constante universal dos gases (J/mol K)  
 $R_w$ : fator de aproximação de equilíbrio  
 $S_{av}$ : sítios ativos vazios na superfície do adsorvente  
 $S_{avAds}$ : adsorbato adsorvido ao sítio da superfície do adsorvente  
 $T$ : temperatura (K)  
UFG: Universidade Federal de Goiás  
UnB: Universidade de Brasília  
 $V$ : volume da amostra (L)  
 $Vel$ : velocidade da partícula;  
 $V_{gás}$ : volume total de gás adsorvido (mL)  
 $V_m$ : volume adsorvido em uma monocamada completa (mL)  
 $V_{molargás}$ : volume molar do gás (cm<sup>3</sup>)  
 $V_{ótima}$ : velocidade de agitação ótima  
 $\beta$ : largura na metade da altura do pico de difração  
 $\Delta G^\circ$ : variação de energia livre de Gibbs  
 $\Delta H^\circ$ : variação de entalpia (J/mol)  
 $\Delta S^\circ$ : variação de entropia (J/mol K)

$\epsilon_0$ : permissividade no vácuo

$\epsilon_r$ : permissividade relativa

$\eta$ : viscosidade na temperatura experimental

$\theta$ : ângulo do raio incidente

$\lambda$ : comprimento de onda (nm)

$\rho$ : densidade da água

$\chi$ : susceptibilidade magnética

## 1 – INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um nutriente essencial para a vida em ambientes aquáticos. Esse elemento químico é encontrado na estrutura do DNA e do RNA, é indispensável na constituição das membranas celulares e é necessário na formação e manutenção dos ossos e dentes dos vertebrados (Childers *et al.*, 2011). Entretanto, altas concentrações de P podem causar eutrofização de corpos hídricos e consequente desequilíbrio ambiental, o qual, em algumas situações, pode ser irreversível.

O fenômeno de eutrofização é caracterizado pelo excessivo crescimento de plantas e algas devido à maior disponibilidade de um ou mais fatores necessários para a fotossíntese, como luz solar, dióxido de carbono e nutrientes (Schindler, 2006). A eutrofização ocorre naturalmente à medida que o corpo hídrico envelhece, entretanto, a descarga de fontes pontuais e não pontuais de nutrientes, como nitrogênio e P, podem acelerar e intensificar esse fenômeno.

Uma considerável quantidade de P pode ser encontrada em diferentes tipos de águas residuárias, visto que esse elemento comumente faz parte da composição de produtos utilizados em larga escala como detergentes, os quais, após uso, são destinados às águas residuárias. Além disso, uma quantidade média de 2 g de P por pessoa por dia são excretados pelos seres humanos, da qual uma parcela considerável é descarregada no sistema de coleta sanitário (Verstraete *et al.*, 2009; Barnett *et al.*, 1994). Dessa forma, a remoção de P das águas residuárias se faz necessária para se evitar à eutrofização de corpos hídricos receptores.

Existem várias tecnologias para a remoção de P, como a precipitação química, remoção biológica, cristalização, troca iônica e adsorção. Essas técnicas possuem vantagens e desvantagens quando comparadas entre si, e a decisão de qual é a mais adequada depende dos objetivos a serem alcançados e das condições operacionais. Um processo que vem ganhando destaque dentre as alternativas supracitadas é a adsorção, pois, diferentemente das tecnologias mais comumente utilizadas (remoção biológica e precipitação química), apresenta boa eficiência de remoção até mesmo em águas residuárias com baixa concentração de P, permitindo, assim, a obtenção de um efluente tratado com

concentração residual de P bem reduzida. Além disso, o processo adsorptivo apresenta várias vantagens quando comparado com outros métodos como: maior seletividade para com o elemento que se deseja remover, opção de regeneração e reuso dos adsorventes, fácil operação e baixo custo (Loganathan *et al.*, 2014; Peleka e Deliyanni, 2009; Yang *et al.*, 2014).

O uso de nanoadsorventes (adsorventes em escala nano) para a remoção de P tem chamado atenção de estudiosos, devido à alta capacidade adsorptiva apresentada por esses materiais, proveniente de sua grande área superficial específica. Entretanto, o tamanho reduzido desses adsorventes pode ser um limitante a sua utilização, visto que a sua separação do meio após o uso pode ser uma operação bastante complicada. Dessa forma, pesquisas com nanoadsorventes que apresentam propriedades magnéticas têm ganhado destaque, visto que a separação pode ser realizada simplesmente pela indução de um campo magnético no sistema. Além disso, em termos de aplicação em águas residuárias, esse tipo de material é uma boa alternativa para o problema de geração de lodo, pois como a maioria dos constituintes das águas residuárias não apresentam características magnéticas, esses materiais podem ser separados sozinhos sem mistura com outros componentes e serem reutilizados posteriormente.

A obtenção de P é dependente das rochas fosfatadas, que constituem uma fonte não-renovável. Com o crescimento da população mundial, existe uma preocupação quanto à elevada demanda do P em relação à oferta do mesmo. De acordo com Cordell *et al.* (2009), as reservas de rochas fosfatadas podem se esgotar entre os próximos 50 e 100 anos. Nesse contexto, vale ressaltar o potencial de recuperação de P de águas residuárias a partir do uso dos nanoadsorventes magnéticos. Como esses materiais são facilmente separados após o uso, os mesmos podem ser submetidos a processos de dessorção e o P removido das águas residuárias pode ser desorvido das nanopartículas e reaproveitado. É importante salientar que, apesar de o presente trabalho ter foco na remoção de P, alguns resultados obtidos subsidiarão uma futura análise a respeito da recuperação de P a partir do nanoadsorvente.

Apesar de fácil operação, o processo de adsorção é bastante dependente das propriedades físico-químicas do adsorvente e do adsorvato e das condições operacionais do sistema de tratamento bem como das características da matriz, o que faz com que a obtenção de

informações a respeito do mecanismo de adsorção, da cinética e da termodinâmica desse processo seja de suma importância. Assim, o principal objetivo do presente trabalho correspondeu a análise da remoção de P utilizando as propriedades adsorptivas de materiais nanoadsorventes compostos por nanopartículas core-shell bimagnéticas do tipo  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . A presente pesquisa será a primeira a estudar essa temática e fornecerá informações preliminares para futuros estudos mais direcionados à aplicação dessa tecnologia na remoção e recuperação de P. Vale salientar que esta pesquisa foi desenvolvida a partir de uma parceria entre o Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos (PTARH) e o grupo de Fluidos Complexos do Instituto de Física, ambos pertencentes à Universidade de Brasília (UnB).



## **2 – OBJETIVOS**

### **2.1 – OBJETIVO GERAL**

O objetivo deste projeto é avaliar a remoção de fósforo (P) em matrizes de água ultrapura e de efluentes de estação de tratamento de esgoto (ETE) utilizando nanoadsorventes core-shell bimagnéticos ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

### **2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos são:

1. Verificar a influência do pH na remoção de P.
2. Avaliar a cinética de adsorção de P.
3. Avaliar dados de equilíbrio em diferentes temperaturas na remoção de P.
4. Verificar a influência da presença de íons coexistentes na solução aquosa de fosfato na adsorção de P.
5. Avaliar a influência do diâmetro médio das nanopartículas na remoção de P e na separação magnética.
6. Avaliar a capacidade de adsorção de P dos nanomateriais em matriz de efluente de ETE.
7. Verificar o potencial de recuperação e reuso dos materiais nanoadsorvente.

### 3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 – FÓSFORO NAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS

O P se apresenta nas águas residuárias na forma de fosfato orgânico ou inorgânico. O fosfato orgânico corresponde àquele ligado às moléculas orgânicas enquanto o fosfato inorgânico se combina com elementos inorgânicos e subdivide-se em ortofosfatos e polifosfatos. Os ortofosfatos correspondem a sais formados com os ânions  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e os polifosfatos são polímeros de ortofosfatos (Piveli e Kato, 2006). Vale ressaltar que o P na forma inorgânica de polifosfato é convertido em ortofosfato por meio de uma reação de hidrólise, a qual, apesar de ser lenta, ocorre durante o tempo que a água residuária permanece no sistema de coleta (von Sperling, 2007).

A quantidade de P presente nas águas residuárias é considerável. De acordo com von Sperling (2007), as principais fontes secundárias de P, em ordem decrescente, são:

- Águas residuárias (esgoto doméstico e efluentes industriais)
- Drenagem e águas pluviais proveniente de:
  - Áreas urbanas
  - Áreas agrícolas
  - Áreas florestais.

Verstraete *et al.* (2009) relatam que uma quantidade significativa de P pode ser encontrada nos esgotos domésticos e estabelecem que a relação média de que 2 g de P por pessoa por dia pode ser obtida a partir de excretas. Além dos esgotos domésticos, alguns efluentes industriais possuem P em sua composição, o qual pode ser proveniente do próprio processo industrial ou da lavagem de equipamentos, a qual muitas vezes utiliza detergentes ricos em P. Barnett *et al.* (1994), Rule (1997) e Dick (1998) realizaram estudos na Nova Zelândia e concluíram que a concentração de P nas águas residuárias do processamento de laticínios naquele país pode variar de 12 mg/L à 100 mg/L dependendo do processo, do produto obtido e do procedimento de limpeza empregado. Em Schulz

(2000), é relatado que o efluente da parboilização de arroz tem altas concentrações de P, as quais variam entre 34 e 143 mg/L. Em relação ao esgoto sanitário, a concentração de P apresenta um valor típico de 7 mg/L (von Sperling, 2007). Dessa forma, diferentes tipos de águas residuárias precisam de tratamento para a remoção de P.

Apesar de não apresentar valores numéricos para a concentração de P permitida para o lançamento de efluentes, a legislação federal brasileira demonstra preocupação com a temática. De acordo com o artigo 17º da resolução do CONAMA nº 430/2011, “o órgão ambiental competente poderá definir padrões específicos para o parâmetro P no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público”. Em termos de legislação internacional, o Jornal Oficial do Comitê Europeu (1991) estabelece que para corpos hídricos sensíveis à eutrofização a concentração de P total nos efluentes lançados por ETE devem ser as seguintes:

- 1 mg/L quando a população for maior que 100.000 habitantes;
- 2 mg/L quando a população estiver entre 10.000 e 100.000 habitantes.

Dentre as alternativas para remoção de P, a via biológica é uma das mais empregadas. No tratamento biológico, a remoção se dá por meio da incorporação do P na biomassa. A remoção é baseada no aprimoramento da habilidade de organismos acumuladores de P (OAP) para assimilar mais que o necessário desse nutriente para o seu crescimento. Esse processo é conhecido como Remoção Biológica Melhorada do Fósforo e seus resultados são alcançados pela alternância entre condições anaeróbias e aeróbias/anóxicas. Os OAP incorporam em sua estrutura o P que se encontra na forma de fosfato solúvel na fase líquida, entre outros íons como  $K^+$  e  $Mg^{2+}$  (Yuan *et al.*, 2012). O P é removido por meio do descarte do lodo excedente e a conseqüente retirada dos OAP agregados intracelularmente com o composto. Quanto à reutilização do P removido por meio de processo biológico, umas das possibilidades é a aplicação direta do lodo obtido no tratamento de solos. Porém, a presença de patógenos, de metais pesados e, mais recentemente a identificação de micropoluentes no lodo constitui-se em uma problemática dessa estratégia de reutilização do P.

Além da remoção biológica de P, o processo físico-químico de precipitação pode ser empregado para minimizar a concentração desse nutriente no efluente que será liberado nos corpos hídricos. As principais vantagens do uso desses métodos em relação ao processo biológico são a flexibilidade operacional e a facilidade de aplicação sem a realização de grandes modificações nas unidades de tratamento já existentes. Entretanto, a operação de precipitação química pode ser economicamente onerosa devido a necessidade de utilização de grandes quantidades de insumos químicos. Em termos de precipitação química os principais produtos químicos utilizados possuem em sua composição alumínio, íon férrico, ferro ferroso ou cálcio (Metcalf e Eddy, 2015). Apesar de ser uma técnica de fácil aplicação, o reaproveitamento de P pode ser impossibilitado, visto que, após a precipitação química, os íons fosfatos permanecem fortemente ligados aos íons metálicos e não se encontram em uma forma acessível para serem reutilizados em setores como a agricultura (Parsons e Smith, 2008).

A técnica de adsorção, objeto de estudo do presente trabalho, que consiste na remoção de um dado composto (adsorvato), presente em uma solução, a partir da interação desse composto com a superfície de um material (adsorvente), será discutida mais detalhadamente nas próximas seções.

### **3.2 – REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS POR MEIO DE ADSORÇÃO EM NANOADSORVENTES MAGNÉTICOS**

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa de uma substância de uma fase fluida para uma superfície. Em termos de tratamento de água, a adsorção tem sido empregada como tecnologia de remoção de moléculas e íons, os quais são transferidos da fase fluida aquosa para uma superfície sólida. Uma das grandes vantagens do emprego dessa técnica é a possibilidade de recuperação do material adsorvido por meio da dessorção, que corresponde ao fenômeno contrário à adsorção. A partir da modificação de parâmetros de processo (concentração, temperatura, pH, etc), o composto que se encontra adsorvido na superfície sólida pode ser transferido para a fase fluida. Contextualizando para o caso de remoção/recuperação de P a partir de águas residuárias, após a adsorção, o P adsorvido na superfície pode ser recuperado mediante processo de dessorção, o qual originaria como produto uma solução rica em P. Além da possibilidade

da recuperação, o processo de dessorção viabiliza o reuso do material adsorvente, contribuindo para a sustentabilidade da tecnologia.

No processo de adsorção, a substância que é transferida da fase fluida para a superfície recebe o nome de adsorbato ou adsorvato, enquanto a superfície é definida como adsorbente ou adsorvente. A interação entre o adsorvato e o adsorvente pode ser física (fisissorção) e/ou química (quimissorção) dependendo da intensidade, da natureza das forças intermoleculares envolvidas e da entalpia de adsorção.

No caso da fisissorção, as forças intermoleculares são fracas e do tipo Van der Waals e uma quantidade de calor semelhante ao calor de condensação é liberado (Nascimento *et al*, 2014). Além disso, é importante ressaltar que a fisissorção ocorre em toda a superfície do adsorvente e devido à natureza das forças intermoleculares há a formação de multicamadas.

Na quimissorção o que ocorre é o compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente e, conseqüentemente, a força intermolecular existente é mais forte e o processo de adsorção libera uma quantidade de calor maior de grandeza semelhante ao calor de reação (Nascimento *et al*, 2014). Diferentemente da fisissorção, a quimissorção ocorre em áreas específicas da superfície do adsorvente chamadas de sítios ativos e há formação somente de uma monocamada do adsorvato. Entretanto, é importante ressaltar que a fronteira da diferenciação entre fisissorção e quimissorção não é claramente definida (Worch, 2012).

Vários fatores influenciam na capacidade de adsorção de um material. Propriedades do adsorvente como área superficial, tamanho do poro, grupos funcionais presentes em sua estrutura, entre outros, são determinantes para o processo de adsorção. Além disso, a análise das variáveis do sistema, como concentração do adsorvato, temperatura, pH e a presença de outros constituintes no solvente, deve ser realizada para se ter conhecimento de quais são as melhores condições de processo e se a adsorção é viável para uma determinada aplicação (Nascimento *et al.*, 2014).

### 3.2.1 – Equilíbrio e isotermas de adsorção

Quando se coloca o adsorvato em contato com uma superfície adsorvente, o processo de adsorção ocorrerá até uma situação na qual a taxa de transferência do adsorvato da fase fluida para a superfície do adsorvente (adsorção) se iguala à taxa na qual o adsorvato se desprende da superfície e retorna para a fase fluida (dessorção). Quando isso ocorre diz-se que o equilíbrio foi atingido. Após o alcance dessa condição a taxa de adsorção líquida se iguala a zero e, conseqüentemente, em termos de operação não terá mais sentido continuar com o processo de adsorção.

Um parâmetro bastante importante para o fenômeno de adsorção é a capacidade de adsorção de um material ( $q$ ), o qual corresponde à massa de adsorvato que pode ser adsorvido por unidade de massa do material adsorvente a uma dada condição. Nos experimentos de adsorção, o estudo do equilíbrio descreve a dependência da capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) com a concentração do adsorvato em equilíbrio na fase fluida ( $c_{eq}$ ) a uma dada temperatura. O gráfico de  $q_{eq}$  vs.  $c_{eq}$  recebe a denominação de isoterma de adsorção. Para a obtenção das isotermas é necessário saber o tempo de equilíbrio, o qual é obtido a partir de experimentos de cinética de adsorção, que serão discutidos no item 3.2.2. A  $c_{eq}$  pode ser obtida por meio de técnicas quantitativas de análise de concentração de compostos. De posse de  $c_{eq}$  é possível obter  $q_{eq}$  pela Equação (3.1).

$$q_{eq} = (c_0 - c_{eq}) \frac{V}{m} \quad \text{Equação (3.1)}$$

Em que:

$q_{eq}$ : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)

$C_0$ : concentração inicial do adsorbato na fase líquida (mg/L);

$C_{eq}$ : concentração no equilíbrio do adsorbato na fase fluida (mg/L);

$V$ : volume da amostra (L);

$m$ : massa de adsorvente (g).

Existem várias equações que tentam modelar matematicamente as isotermas de adsorção. As mais comuns e amplamente empregadas são as de Langmuir e de Freundlich. A

isoterma de Langmuir descreve a situação de equilíbrio na adsorção como uma reação química em equilíbrio (Crittenden *et al.*, 2012), conforme a Equação (3.2).



Em que:

Sav – sítios ativos vazios na superfície do adsorvente;

Ads – adsorbato;

SavAds – adsorbato adsorvido ao sítio da superfície do adsorvente.

Além disso, o modelo de Langmuir possui algumas hipóteses a serem assumidas, são elas (Nascimento *et al.*, 2014):

- Número definido de sítios ativos, nos quais ocorre a adsorção;
- Todos os sítios ativos possuem a mesma energia e acomoda somente uma molécula de adsorbato;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas;
- Ocorre a formação de uma monocamada.

Por fim, o modelo de Langmuir é representado pela Equação (3.3):

$$q_{eq} = \frac{q_m \times K_l \times C_{eq}}{1 + K_l \times C_{eq}} \quad \text{Equação (3.3)}$$

Em que:

$q_{eq}$ : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g);

$q_m$ : capacidade de adsorção máxima (mg/g);

$K_l$ : Constante de Langmuir (L/mg);

$c_{eq}$ : concentração do adsorbato na fase fluida no equilíbrio (mg/L).

Diferentemente da equação de Langmuir, o modelo de Freundlich é um modelo empírico no qual a superfície adsorvente é considerada heterogênea, os sítios ativos possuem diferentes energias e na adsorção ocorre a formação de uma multicamada (Crittenden *et al.*, 2012). O modelo de Freundlich é representado pela Equação (3.4):

$$q_{eq} = K_f \times C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação (3.4)}$$

Em que:

$K_f$ : constante de Freundlich ((mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>);

$n$ : constante de curvatura da curva de Freundlich.

A análise das isotermas de adsorção permite a obtenção de dados operacionais importantes para o processo adsortivo e a avaliação preliminar da viabilidade do processo em escala real. Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017) avaliaram nanopartículas magnéticas funcionalizadas com uma superfície adsorvente de ZnFeZr na remoção de fosfato de efluente secundário de uma ETE. A partir de análise das isotermas de adsorção, observou-se, que para a obtenção de um percentual de remoção de P de 95% para uma solução com concentração inicial de fosfato de 10 mg/L, a dosagem mínima de nanopartículas deveria ser de 830 mg/L para a temperatura de 15 °C e que a quantidade requerida de nanomaterial poderia ser reduzida à metade para uma temperatura de operação de 50 °C. Os ensaios de Drenkova-tuhtan *et al.* (2017) foram realizados em regime de batelada com pH neutro, o tempo de contato foi de 20 min e o modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados de equilíbrio.

Su *et al.* (2013) obtiveram concentrações de equilíbrio de 0,0089 mg/L de fosfato a partir de uma solução de concentração inicial de fosfato de 5 mg/L e uma dosagem de 100 mg/L de nanopartículas amorfas de ZrO<sub>2</sub>. De posse desses resultados, os pesquisadores concluíram que as nanopartículas analisadas são eficientes para a remoção de P a partir de soluções contendo uma concentração inicial de fosfato baixa. Os ensaios de determinação de isotermas foram realizados em pH igual à 6, com temperatura de 25 °C e por um tempo de contato de 8 h. Vale ressaltar que as nanopartículas empregadas pelos autores possui zircônio em sua composição, o qual é um material precursor de alto valor. Além disso, o nanoadsorvente não apresenta características magnéticas e o processo de separação do material após o uso pode ser dificultoso devido ao seu reduzido tamanho.

Na adsorção, além da determinação das isotermas, o estudo da influência do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato é de suma importância, visto que a partir dessa análise obtêm-se o tempo de equilíbrio e informações relacionadas aos mecanismos do



processo adsorptivo. O efeito do tempo de contato na adsorção corresponde à cinética de adsorção e é discutida no item 3.2.2 desse trabalho.

### 3.2.2 – Cinética de adsorção

A cinética de adsorção avalia a dependência do processo de adsorção com o tempo e não só na condição final de equilíbrio estudada pelas isotermas, ou seja, estuda a taxa de adsorção. Os dados cinéticos originam gráficos da capacidade de adsorção ( $q_t$ ) ou da redução da concentração de adsorbato na fase fluida ( $c_t$ ) versus o tempo e podem fornecer informações importantes para o dimensionamento de unidades de operação de adsorção em escala real.

O processo de adsorção pode ser dividido em quatro etapas, são elas (Worch *et al.*, 2012):

- Transporte do adsorbato da fase fluida até a fronteira hidrodinâmica da camada limite formada ao redor da partícula adsorvente;
- Transporte através da camada limite até a superfície externa do adsorvente (difusão externa);
- Transporte no interior da partícula adsorvente (difusão intrapartícula ou interna), o qual se divide em duas etapas, sendo elas:
  - Difusão no poro: difusão das moléculas de adsorbato da fase fluida para o interior dos poros do adsorvente.
  - Difusão na superfície: difusão das moléculas de adsorbato ao longo da superfície do adsorvente.
- Interação energética entre as moléculas de adsorbato e o sítio ativo de adsorção.

Informações a respeito do mecanismo de adsorção e da etapa limitante podem ser obtidas por meio de análise do modelo de difusão intrapartícula, o qual é representado pela Equação (3.5) (Cheung *et al.*, 2007).

$$q_t = K_i t^{1/2} + C \quad \text{Equação (3.5)}$$

Onde:

$K_i$ : constante de taxa de difusão intrapartícula;

$C$ : interseção da reta.

De acordo com o esse modelo, quando a difusão intrapartícula é a etapa limitante da adsorção, o gráfico de  $q_t$  vs.  $t^{1/2}$  fornecerá uma reta que passa pela origem. Contudo, no caso de a difusão pela camada limite também ser significativa na adsorção, o modelo de Boyt determinará qual é a etapa limitante do processo. A aplicação do modelo de Boyt se fundamenta nas Equações (3.6), (3.7) e (3.8).

$$F(t) = \frac{q_t}{q_e} \quad \text{Equação (3.6)}$$

$$B_t = -\ln \frac{\pi^2}{6} - \ln(1 - F(t)), \text{ para } F(t) > 0,85 \quad \text{Equação (3.7)}$$

$$B_t = (\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F(t)}{3}})^2, \text{ para } F(t) \leq 0,85 \quad \text{Equação (3.8)}$$

Onde:

$F(t)$ : fração de soluto adsorvida a qualquer momento;

$B(t)$ : número de Boyd.

De acordo com o modelo de Boyt, se a difusão intrapartícula for a etapa limitante, o gráfico  $B_t$  versus  $t$  fornecerá uma reta que passa pela origem. Entretanto, se o gráfico for não-linear ou uma reta que não passa pela origem for obtida, a etapa limitante poderá ser a difusão pela camada limite (Viegas *et al.*, 2014).

Apesar de a elucidação do mecanismo de adsorção fornecer informações importantes para a análise do processo, a maioria das pesquisas realizadas a respeito da cinética de adsorção em tratamento de água residuárias utiliza modelos mais simplificados baseados na cinética das reações químicas. Os modelos mais comumente aplicados são os de pseudo-primeira-ordem e o de pseudo-segunda-ordem. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem são representados pelas Equações (3.9) e (3.10):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \times (q_{eq} - q_t) \quad \text{Equação (3.9)}$$

Onde:

$q_t$  e  $q_{eq}$  : quantidade do adsorbato adsorvido no adsorvente por grama de adsorvente em um tempo  $t$  e no equilíbrio, respectivamente (mg/g);

$K_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \times (q_{eq} - q_t)^2 \quad \text{Equação (3.10)}$$

Onde:

$K_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda-ordem (g/mg min).

Além da análise da performance da adsorção em relação ao tempo, a cinética pode fornecer algumas informações a respeito da influência dos tipos de adsorção no processo. Na literatura referente à remoção de P por nanoadsorventes, é amplamente afirmado que o modelo de pseudo-segunda-ordem indica uma dominação da quimissorção na cinética do processo (Yang *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2016; Aziziam, 2004). Logo, além de ser importante para o dimensionamento e operação das unidades onde ocorre o processo, a taxa de adsorção pode dar informações preliminares quanto ao mecanismo de adsorção envolvido.

Além do estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção, o pH do meio é outro parâmetro que deve ser analisado em processos de adsorção, visto que essa variável pode influenciar nas interações eletrostáticas que existem entre o adsorvente e o adsorbato.

### 3.2.3 – Influência do pH na adsorção

O pH da solução pode influenciar significativamente o processo de adsorção, visto que este parâmetro pode determinar a carga líquida superficial de um material adsorvente e, conseqüentemente, intervir nas interações eletrostáticas que possam vir a ocorrer entre o adsorbato e o adsorvente. Um parâmetro importante para avaliação do efeito do pH no processo de adsorção é o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) do adsorvente, o qual corresponde ao valor de pH em que a superfície do adsorvente se encontra neutra (Worch *et al.*, 2012). Em valores de pH menores que o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , a superfície do adsorvente se apresenta positivamente carregada, visto que há interação dos prótons  $\text{H}^+$  com esta superfície. Nessa

condição, a adsorção de ânions é favorecida. O oposto ocorre para valores de pH maiores que o  $pH_{PZC}$ , quando íons  $OH^-$  são adsorvidos na superfície do adsorvente e esta se torna negativa, favorecendo, conseqüentemente, a adsorção de cátions.

No caso de materiais semelhantes ao empregado no presente trabalho, em solução aquosa, a superfície apresenta sítios anfóteros ( $\equiv FeOH$ ), os quais podem protonar-se à  $\equiv FeOH_2^+$ , quando o pH do meio está abaixo do  $pH_{PZC}$ , ou desprotonar-se à  $\equiv FeO^-$ , no caso de pH's acima do  $pH_{PZC}$ . Dessa forma, dependendo do pH do meio, a superfície da nanopartícula pode se encontrar neutra ou eletricamente carregada. Na Figura 3.1, se encontra um esquema que demonstra a influência do pH na formação dos sítios ativos nas nanopartículas.

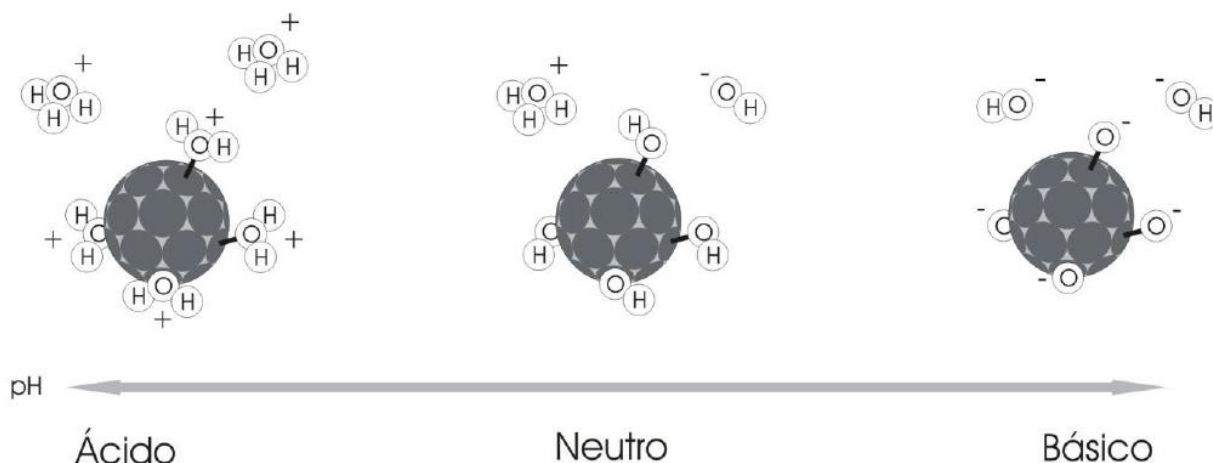


Figura 3.1 – Influência do pH na carga da superfície das nanopartículas.  
(Fonte: Medeiros, 2014)

Além da influência do pH na superfície do adsorvente, este parâmetro afeta o equilíbrio das espécies que serão adsorvidas. Na Figura 3.2, o diagrama de especiação do ácido fosfórico em função do pH da solução é apresentado.

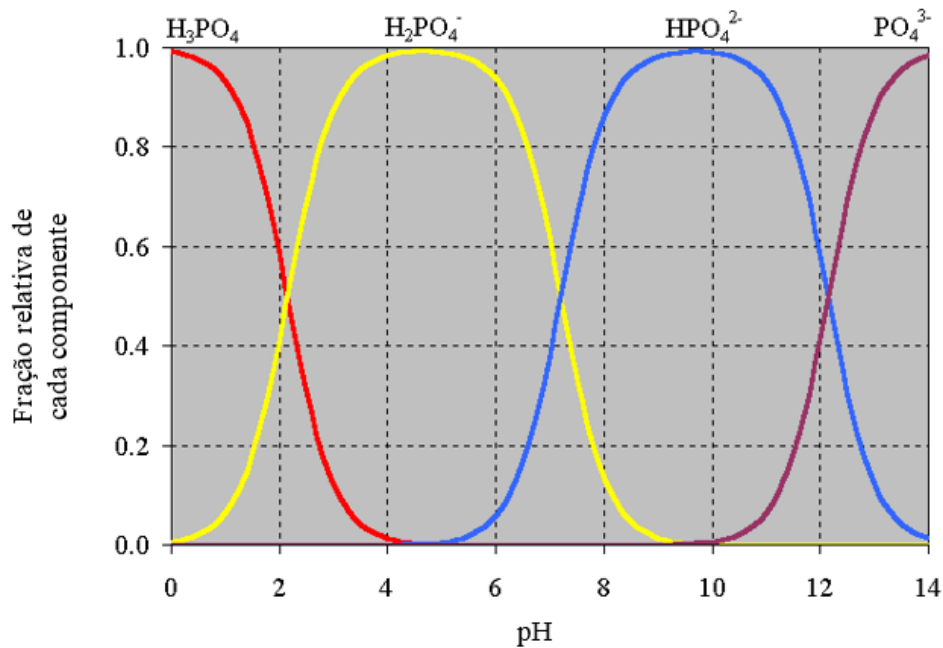


Figura 3.2 – Diagrama de Especiação do ácido fosfórico  
(Fonte: Bialkowski, 2004, modificado)

Analisando a Figura 3.2, observa-se que a um dado valor de pH os íons fosfatos se encontram na solução com diferentes cargas. Como discutido anteriormente, dependendo do pH, a superfície do adsorvente atrairá cátions ou ânions. Conseqüentemente, para o favorecimento das possíveis interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente, o ideal é que a um dado valor de pH a superfície se encontre com carga oposta às espécies que serão adsorvidas.

Yoon *et al.* (2014) analisaram a influência do pH para a remoção de P de uma solução aquosa de fosfato com concentração inicial de 2 mg/L e uma dosagem de 600 mg/L de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro. Os autores observaram que a remoção de fosfato é relativamente constante na faixa de pH ácido, entretanto, a adsorção dos íons reduziu-se bastante em regiões alcalinas de pH. Tu *et al.* (2015) verificaram que o aumento do valor do pH de 2,77 à 11,09 resultou em uma considerável redução da capacidade de adsorção para a remoção de P por meio de nanopartículas magnéticas a base de magnetita. Assim, o estudo da influência do pH na adsorção é de suma relevância na busca das condições operacionais ótimas de processo.

Um dos objetivos do presente trabalho é analisar preliminarmente a capacidade de remoção de P por nanoadsorventes magnéticos para futura aplicação da tecnologia em águas residuárias, as quais possuem diversos outros constituintes de diferentes naturezas que podem interferir na adsorção. Dessa forma, além do estudo do equilíbrio, da cinética de adsorção e da influência do pH do meio, a seletividade do material nanoadsorvente para com o P será avaliada.

### 3.2.4 – Seletividade

Como discutido anteriormente, em um dado pH, as interações eletrostáticas entre a superfície do adsorvente e o adsorvato podem favorecer a adsorção. Entretanto, outros constituintes presentes nas águas residuárias podem competir pelos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, reduzindo a eficiência de remoção do constituinte de interesse.

Pitakteeratham *et al.* (2013) analisaram a seletividade de um material baseado em sulfato de zircônio e verificaram que apesar de o adsorvente ter uma alta seletividade em relação aos íons fosfatos, a presença de bicarbonatos interferiu no processo adsorvivo. (Lu *et al.*, (2013), constataram que ocorreu uma redução em 5% na capacidade de remoção de P de um nanoadsorvente de óxido trimetálico (Fe-Al-Mn) para concentrações de 0,01 mol/L de ânions de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ ). No trabalho desenvolvido por Su *et al.* (2013), nanopartículas amorfas de óxido de zircônio mostraram-se bastante seletivas para os íons fosfatos mesmo em soluções com alta concentração de íons de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , que são frequentemente encontrados em águas residuárias.

A presença de matéria orgânica em águas residuárias também pode interferir na adsorção de P. Ammeebi e Bezbaruah (2012) estudaram nanopartículas de ferro zero-valente e verificaram uma redução de 13,86% na remoção de P devido a presença de 1 mg/L de ácido húmico na solução de estudo. Segundo os autores, essa redução pode ser explicada pelo efeito competitivo do ácido húmico pelos sítios ativos da superfície do adsorvente e também pelo efeito estérico causado pelas moléculas relativamente grandes de ácido húmico. Borggaard *et al.* (2005) analisaram o efeito na remoção de P da adição de substâncias húmicas a soluções de fosfato para adsorventes à base de óxido de alumínio

e de ferro. Os autores verificaram que as substâncias húmicas pouco interferiram na adsorção de P.

Dessa forma, a análise da competição pelos sítios de adsorção em um material deve ser realizada para avaliar se realmente o material possui aplicabilidade para a remoção de P para um determinado tipo de água residuária. Além do estudo do equilíbrio, da cinética de adsorção, da influência do valor do pH e da seletividade do material adsorvente, o entendimento da termodinâmica pode fornecer informações importantes a respeito do funcionamento e da viabilidade do processo de adsorção.

### 3.2.5 – Parâmetros termodinâmicos

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos, o primeiro passo corresponde a determinação da constante termodinâmica de Equilíbrio (K), que pode ser descrita pela Equação (3.11) (Tu *et al.*, 2014).

$$K = \frac{a_s}{a_e} \quad \text{Equação (3.11)}$$

Onde:

$a_e$ : atividade do adsorvato em solução no equilíbrio;

$a_s$ : atividade do adsorvato adsorvido na superfície adsorvente no equilíbrio.

De acordo com Anastopoulos e Kyzas (2016), a constante K pode ser obtida a partir das constantes das isotermas de adsorção fornecidas por diferentes modelos de isotermas. As isotermas a serem avaliadas no presente trabalho serão as de Langmuir e Freundlich, dessa forma, o cálculo de K será discutido em termos desses dois modelos. É importante ressaltar que K é um parâmetro adimensional e dependendo do modelo de isoterma, das características e da concentração do adsorvato, diferentes metodologias de cálculo se fazem necessárias (Silva, 2018).

Em Liu (2009), é constatado que para uma solução com baixa concentração de adsorvato carregado ou para uma solução com qualquer concentração de adsorvato não carregado, o valor da constante termodinâmica de Langmuir, em L/mol, teria aproximadamente o mesmo valor de K. Entretanto, para o caso de adsorvatos eletricamente carregados em

concentrações mais altas, conversões do valor da constante termodinâmica de Langmuir devem ser feitas para que K seja adimensional.

Para o caso de melhor ajuste dos dados experimentais à isoterma de Freundlich, a Equação (3.12), sugerida por Tran *et al.* (2016), relaciona a constante termodinâmica de Freundlich com K.

$$K = K_f \rho \left( \frac{10^6}{\rho} \right)^{\left(1 - \frac{1}{n}\right)} \quad \text{Equação (3.12)}$$

Onde:

K: constante termodinâmica de equilíbrio;

K<sub>f</sub>: constante de Freundlich;

ρ: densidade da água;

n: constante de curvatura da curva de Freundlich.

De posse de K, calcula-se a energia livre de Gibbs padrão ( $\Delta G^\circ$ ) no equilíbrio por meio da Equação (3.13).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{Equação (3.13)}$$

Onde:

R: constante universal dos gases;

T: temperatura;

A análise do valor do parâmetro  $\Delta G^\circ$  indica se um dado processo ocorre de forma espontânea ou não a uma dada condição. Valores de  $\Delta G^\circ$  negativos correspondem à processos espontâneos, enquanto valores positivos indicam que o processo não é favorecido espontaneamente. Em Tu *et al.* (2014), esse parâmetro foi avaliado para a remoção de P de uma solução aquosa de fosfato por meio de nanopartículas de magnetita em experimentos de adsorção em batelada. Os autores obtiveram valores negativos para todas as temperaturas avaliadas, o que sugere que o processo é espontâneo e, conseqüentemente, não é necessário adicionar energia ao sistema para que a adsorção ocorra nas condições analisadas. O mesmo resultado quanto à espontaneidade foi



alcançado por Lu *et al.* (2013) para a sua nanopartícula trimetálica de Fe-Al-Mn nas temperaturas avaliadas.

Pode-se calcular a variação de entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação de entropia padrão ( $\Delta S^\circ$ ) a partir do gráfico  $\ln K$  vs.  $1/T$ , cujo fundamento se encontra na equação de van't Hoff (Equação (3.14)).

$$\ln K = \frac{-\Delta H^\circ}{R T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Equação (3.14)}$$

Onde:

K: constante termodinâmica de equilíbrio;

R: constante universal dos gases;

T: temperatura.

Valores positivos de  $\Delta H^\circ$  indicam que o processo possui natureza endotérmica, ou seja, o sistema em análise absorve calor do meio, enquanto valores negativos referem-se a fenômenos exotérmicos, os quais correspondem àqueles em que há uma liberação de calor do sistema para o meio. Já os valores de  $\Delta S^\circ$  estão relacionados com o grau de desordem do sistema. Lu *et al.* (2013) obtiveram valor de  $\Delta S^\circ$  positivo para o processo de adsorção de fosfato em nanopartículas trimetálicas (Fe-Al-Mn). Os autores sugerem que esse resultado corresponde ao aumento do grau de desordem na superfície do adsorvente devido ao acréscimo do número de espécies na interface sólido/líquido quando o fosfato foi transferido da fase aquosa para a superfície do adsorvente.

A partir do conhecimento do funcionamento e dos parâmetros interferentes da adsorção, informações quanto à aplicabilidade e à viabilidade do processo de adsorção para qualquer material podem ser obtidas. Dessa forma, a próxima seção do presente trabalho tem como objetivo discutir resultados apresentados nos estudos de avaliação do emprego de materiais nanoadsorventes compostos por nanopartículas na remoção de P.

### **3.2.6 – Nanoadsorventes compostos por nanopartículas magnéticas**

O uso de nanopartículas tem ganhado notoriedade na remoção de P de águas residuárias, visto que características como grande área superficial, grande reatividade química e

baixos custos podem ser alcançadas por meio do uso desses materiais (Usmani *et al.*, 2017). Além disso, uma grande vantagem é que modificando os reagentes e as condições de síntese é possível a obtenção de diversos tipos de nanoadsorventes com propriedades e tamanhos diferentes.

Analisando diversos trabalhos que envolvem o estudo de nanopartículas na remoção de P observa-se que a base desses materiais são os óxidos metálicos, sugerindo que grupos funcionais dessa espécie possuem habilidade para adsorver P. Através de processos simplificados de síntese, é possível obter óxidos metálicos com elevado grau de pureza e consistência quanto à estrutura das partículas obtidas, diferentemente dos materiais naturais. Além disso, durante a síntese pode-se controlar o tamanho da partícula de óxido metálico, de forma a se produzir partículas com dimensões na escala nano. A grande vantagem de utilizar nanomateriais na adsorção é que estes apresentam uma grande área superficial por unidade de volume de partícula. Essa propriedade pode ser explicada por meio de análise da Figura 3.3.

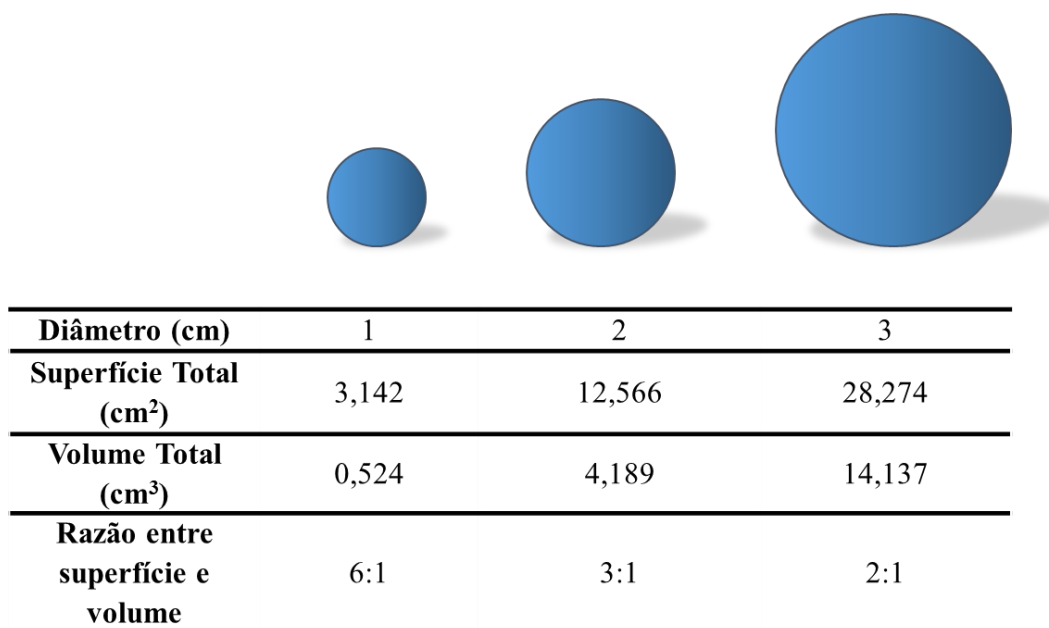


Figura 3.3 – Razão entre a superfície e o volume para uma esfera

Analisando a Figura 3.3, observa-se que quanto menor o diâmetro da partícula, maior a razão entre a superfície e o volume, ou seja, para um dado volume das partículas uma maior superfície estará disponível para a adsorção. Dessa forma, uma menor quantidade de material será necessária para adsorver uma determinada concentração de adsorvato.

Em Almeelbi e Bezbaruah (2012), uma eficiência 13,9 vezes maior na remoção de fosfato foi obtida para partículas de ferro zero valente na escala nano quando comparadas com partículas do mesmo material em escala micro.

Contudo, apesar de a adsorção ser favorecida por partículas pequenas, quanto menor o tamanho, menor será a resposta a um campo magnético externo (Campos *et al*, 2019a). Dessa forma, em relação a materiais nanoadsorventes magnéticos, uma avaliação criteriosa se faz necessária para determinação do tamanho de material mais viável para o processo.

Nas Tabelas 3.1 e 3.2, resumos dos principais parâmetros experimentais avaliados em estudos com a utilização de nanopartículas empregadas para a remoção de P são apresentados.

Tabela 3.1 – Estudos de avaliação das isotermas e de parâmetros termodinâmicos de adsorção de P por nanopartículas

Nanopartículas	Matriz	Isotermas			Parâmetros Termodinâmicos	Referência
		Condições Experimentais	Langmuir	Freundlich		
Nanopartículas de Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 2,7 - Dosagem = 5 g/L - C <sub>0</sub> = NI	- q <sub>máx</sub> = 2,59 mg P/g - K <sub>1</sub> = 0,12 L/mg P - R <sup>2</sup> = 0,99	- K <sub>f</sub> = 0,499 mg P <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> - n = 2,56 - R <sup>2</sup> = 0,97	- ΔG° = -4,33 KJ/mol - ΔH° = 0,28 KJ/mol - ΔS° = 2,79 KJ/mol.K	Tu <i>et al.</i> (2015)
Nanopartículas de Hidróxido de ZnFeZr @ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	Efluente Secundário	- Temp. = 24 °C - pH = entre 7 e 7,5 - Dosagem = NI - C <sub>0</sub> = não especifica	- q <sub>máx</sub> = 93,5 mg PO <sub>4</sub> -P/g - K <sub>1</sub> = 0,30 L/mg PO <sub>4</sub> -P - R <sup>2</sup> = 0,89	- K <sub>f</sub> = 24 mg PO <sub>4</sub> <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> - n = 1,99 - R <sup>2</sup> = 0,98	NI	Drenkova-Tuhtan <i>et al.</i> (2017)
Nanopartículas de AlFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Aquosa	- Temp. = NI - pH = NI - Dosagem = 0,1 g/L - C <sub>0</sub> = 1 à 40 mg PO <sub>4</sub> /L	- q <sub>máx</sub> = 102,15 mg PO <sub>4</sub> /g - K <sub>1</sub> = 1,09 L/mg PO <sub>4</sub> - R <sup>2</sup> = 0,99	- K <sub>f</sub> = 43,82 mg PO <sub>4</sub> <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> - n = 2,88 - R <sup>2</sup> = 0,81	NI	Xu <i>et al.</i> (2016)
Nanopartículas amorfas de ZrO <sub>2</sub> (não magnética)	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 6,2 - Dosagem = 0,1 g/L - C <sub>0</sub> = 5 à 50 mg PO <sub>4</sub> /L	- q <sub>máx</sub> = 99,01 mg PO <sub>4</sub> /g - K <sub>1</sub> = 0,31 L/mg PO <sub>4</sub> - R <sup>2</sup> = 0,99	- K <sub>f</sub> = 50,48 mg PO <sub>4</sub> <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> - n = 0,164 - R <sup>2</sup> = 0,97	NI	Su <i>et al.</i> (2013)
Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro	Aquosa	- Temp. = 30 °C - pH = NI - Dosagem = 0,6 g/L - C <sub>0</sub> = 2 à 20 mg P/L	- q <sub>máx</sub> = 5,03 mg P/g - K <sub>1</sub> = 25,75 L/mg P - R <sup>2</sup> = 0,51	- K <sub>f</sub> = 4 mg P <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> - n = 8,333 - R <sup>2</sup> = 0,86	- ΔG° = -5,88 KJ/mol - ΔH° = 39,17 KJ/mol - ΔS° = 156,35 KJ/mol K	Yoon <i>et al.</i> (2014)
Nanopartículas de óxido trimetálico de Fe–Al–Mn	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 6,8 - Dosagem = 0,2 g/L - C <sub>0</sub> = NI	- q <sub>máx</sub> = 55,73 mg P/g - K <sub>1</sub> = 1,7 L/mg P - R <sup>2</sup> = 0,82	- K <sub>f</sub> = 23,08 mg P <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> - n = 5,263 - R <sup>2</sup> = 0,98	- ΔG° = - 7,95 KJ/mol - ΔH° = 8,75 KJ/mol - ΔS° = 55,69 KJ/mol.K	Lu <i>et al.</i> (2013)

Continua

Tabela 3.1 – Estudos de avaliação das isotermas e de parâmetros termodinâmicos de adsorção de P por nanopartículas (Continuação)

Nanopartículas	Matriz	Isotermas			Parâmetros termodinâmicos	Referências
		Condições Experimentais	Langmuir	Freundlich		
Nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	Aquosa	- Temp. = °C - pH = 5,54 - Dosagem = 2 g/L - C <sub>0</sub> = 0 à 250 mg P/L	- q <sub>máx</sub> = 51,73 mg P/g - K <sub>l</sub> = 0,005 L/g P - R <sup>2</sup> = 0,98	- K <sub>f</sub> = 0,68 L g <sup>-1</sup> - n = 1,42 - R <sup>2</sup> = 0,98	NI	Moharami e Jalali (2014)
Nanopartículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 5,54 - Dosagem = 2 g/L - C <sub>0</sub> = 0 à 250 mg/L	- q <sub>máx</sub> = 25,26 mg P/g K <sub>l</sub> = 0,02 l/g P R <sup>2</sup> = 0,96	- K <sub>f</sub> = 1,58 L g <sup>-1</sup> - n = 2,03 R <sup>2</sup> = 0,96	NI	Moharami e Jalali (2014)
Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Aquosa	- Temp. = °C - pH = 5,54 - Dosagem = 2 g/L - C <sub>0</sub> = 0 à 250 mg/L	- q <sub>máx</sub> = 35,26 mg P/g - K <sub>l</sub> = 0,009 L/g P - R <sup>2</sup> = 0,96	- K <sub>f</sub> = 1,32 L g <sup>-1</sup> - n = 1,83 - R <sup>2</sup> = 0,98	NI	Moharami e Jalali (2014)
Nanopartículas bimetálicas de ferrita (CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 2,64 - Dosagem = 3 g/L - C <sub>0</sub> = NI	- q <sub>máx</sub> = 11,55 mg P/g - K <sub>l</sub> = 0,167 L/g P - R <sup>2</sup> = 0,99	- K <sub>f</sub> = 3,285 L g <sup>-1</sup> - n = 3,341 - R <sup>2</sup> = 0,98	- ΔG° = - 5,47 KJ/mol - ΔH° = 1,92 KJ/mol - ΔS° = 8,7 KJ/mol.K	Tu e You (2014)

NI: não informado

Tabela 3.2 – Estudos de avaliação da cinética de adsorção de P por nanopartículas

Nanopartículas	Matriz	Cinética			Referência
		Condições experimentais	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	
Nanopartículas de Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 2,77 - Dosagem = 5 g/L - C <sub>0</sub> = 20 mg P/L	- K <sub>1</sub> = 0,01 min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 1,13 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,94	- K <sub>2</sub> = 2,03 g mg P <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 2,65 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,99	Tu <i>et al.</i> (2015)
Nanopartículas de Hidróxido de ZnFeZr @ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	Efluente Secundário	- Temp. = 24 °C - pH = entre 7 e 7,5 - Dosagem = 4,3 g/L - C <sub>0</sub> = 10 mg PO <sub>4</sub> -P/L	NI	- K <sub>2</sub> = 0,59 g mg PO <sub>4</sub> -P <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 10,5 mg PO <sub>4</sub> -P /g - R <sup>2</sup> = 0,99	Drenkova-Tuhtan <i>et al.</i> (2017)
Nanopartículas de AlFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Aquosa	- Temp. = NI - pH = NI - Dosagem = 0,1 g/L - C <sub>0</sub> = 10 mg PO <sub>4</sub> /L	- K <sub>1</sub> = 0,015 min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 12,52 mg PO <sub>4</sub> /g - R <sup>2</sup> = 0,97	- K <sub>2</sub> = 0,18 g mg PO <sub>4</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 30,3 mg PO <sub>4</sub> /g - R <sup>2</sup> = 0,99	Xu <i>et al.</i> (2016)
Nanopartículas amorfas de ZrO <sub>2</sub> (não magnética)	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 6,2 - Dosagem = 0,1 mg/L - C <sub>0</sub> = 10 mg PO <sub>4</sub> /L	- K <sub>1</sub> = 0,250 h <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 67,76 mg PO <sub>4</sub> /g - R <sup>2</sup> = 0,52	- K <sub>2</sub> = 0,079 g mg PO <sub>4</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 67,29 mg PO <sub>4</sub> /g - R <sup>2</sup> = 0,99	Su <i>et al.</i> (2013)
Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro	Aquosa	- Temp. = 30 °C - pH = NI - Dosagem = 0,6 g/L - C <sub>0</sub> = 2 mg P/L	- K <sub>1</sub> = 7,67 h <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 2,92 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,82	- K <sub>2</sub> = 2,21 g mg P <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 4,93 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,99	Yoon <i>et al.</i> (2014)
Nanopartículas de óxido trimetálico de Fe–Al–Mn	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 6,8 - Dosagem = 0,2 g/L - C <sub>0</sub> = 8,6 mg P/L	- K <sub>1</sub> = 6,4 * 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 23,81 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,94	- K <sub>2</sub> = 3,1 * 10 <sup>-3</sup> g mg P <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 23,92 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,99	Lu <i>et al.</i> (2013)

*Continua*

Tabela 3.2 – Estudos de avaliação da cinética de adsorção de P por nanopartículas (*Continuação*)

Nanopartícula	Matriz	Cinética			Referência
		Condições experimentais	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem	
Nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 5,45 - Dosagem = 2 g/L - C <sub>0</sub> = 50 mg P/L	- K <sub>1</sub> = 46 * 10 <sup>-4</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 3,89 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,83	- K <sub>2</sub> = 0,0016 g mg P <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 6,78 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,99	Moharami e Jalali (2014)
Nanopartículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 5,45 - Dosagem = 2 g/L - C <sub>0</sub> = 50 mg P/L	- K <sub>1</sub> = 14*10 <sup>-5</sup> min <sup>-1</sup> q <sub>eq</sub> = 7,13 mg P/g R <sup>2</sup> = 0,79	- K <sub>2</sub> = 0,0015 g mg P <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 7,75 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,99	Moharami e Jalali (2014)
Nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 5,45 - Dosagem = 2 g/L - C <sub>0</sub> = 50 mg P/L	- K <sub>1</sub> = 23*10 <sup>-5</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 5,83 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,73	- K <sub>2</sub> = 0,0015 g mg P <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 6,45 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,99	Moharami e Jalali (2014)
Nanopartículas bimetálicas de ferrita (CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Aquosa	- Temp. = 25 °C - pH = 2,64 - Dosagem = 3 g/L - C <sub>0</sub> = 50 mg P/L	- K <sub>1</sub> = 0,0222 min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 4,964 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,98	- K <sub>2</sub> = 0,0128 g mg P <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> - q <sub>eq</sub> = 11,574 mg P/g - R <sup>2</sup> = 0,99	Tu e You (2014)

NI: não informado

Nas Tabelas 3.1 e 3.2, as soluções aquosas correspondem a soluções obtidas a partir de diluições de soluções estoque de sais que contém fosfato em sua composição, como o fosfato monopotássico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Todos os artigos analisados empregaram soluções aquosas como água de estudo, com exceção do trabalho de Drenkova Tuhtan et al. (2017), o qual utilizou um efluente secundário de uma ETE. Dessa forma, observa-se que existe uma lacuna quanto a estudos que avaliam a remoção de P de águas residuárias por nanopartículas.

Quanto à configuração dos experimentos nos estudos de adsorção dos artigos analisados, todos os ensaios de adsorção foram realizados na configuração operacional em batelada, por meio da adição de nanopartículas à água de estudo, com condições operacionais previamente ajustadas por um determinado tempo de contato. Vale ressaltar que todos os estudos, com exceção do trabalho de Drenkova Tuhtan et al. (2017), realizaram ensaios em escala de bancada. Assim, existe uma lacuna quanto a estudos de remoção de P por nanopartículas em maiores escalas de operação.

Analisando a Tabela 3.1, observa-se que a capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ) varia bastante entre os materiais apresentados (2,59 a 102,15 mg/g). Em uma análise superficial, o material que apresenta maior valor de  $q_{\text{máx}}$  seria o de melhor aplicação, entretanto, outros aspectos como o custo de produção do adsorvente e as condições operacionais do processo devem ser considerados, para assim concluir-se qual material apresenta melhores resultados.

No que diz respeito às isotermas de adsorção (Tabela 3.1), não houve uma prevalência quanto ao modelo. Além disso, a adsorção por algumas nanopartículas apresentou bons ajustes tanto para o modelo de Langmuir quanto para o de Freundlich. O parâmetro  $n$  da equação de Freundlich apresentou valores maiores que 1 para todas as nanopartículas com melhores coeficientes de determinação para o modelo de Freundlich. De acordo com Yang et al (2014),  $n > 1$  indica que o processo de adsorção é favorável.

Quanto ao modelo de cinética de adsorção (Tabela 3.2), em todos os estudos apresentados, o processo de adsorção apresenta cinética de pseudo-segunda ordem, visto que o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para o modelo de pseudo-segunda ordem mostrou melhor ajuste do que para o modelo de pseudo-primeira ordem. Como discutido



anteriormente, o modelo de pseudo-segunda ordem pode sugerir que a quimissorção domina a cinética de adsorção do P (Yang et al., 2014; Xu et al., 2016; Aziziam, 2004).

No tocante aos parâmetros termodinâmicos (Tabela 3.1), todos os estudos que realizaram a análise da termodinâmica do processo apresentaram valores negativos para  $\Delta G^\circ$ , o que indica que todos são espontâneos nas condições experimentais avaliadas. Além disso, todos os processos se demonstraram endotérmicos, visto que a variação de entalpia foi positiva para todos os materiais estudados. Quanto a variação da entropia, em todos os trabalhos os valores foram positivos, sugerindo que houve um aumento do grau de desordem na superfície do adsorvente.

A partir das informações resumidas nas Tabelas 3.1 e 3.2, pretende-se comparar as nanopartículas que serão estudadas no presente trabalho com o estado da arte em relação à nanopartículas empregadas na remoção de P.

### 3.2.7 – Nanopartículas core-shell bimagnéticas do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

No presente trabalho, serão utilizadas nanopartículas core-shell bimagnéticas, formadas por um núcleo de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e uma camada superficial de maguemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), como mostrado na Figura 3.4. Segundo Campos *et al.* (2019b), o núcleo da nanopartícula possui alta capacidade magnética, enquanto sua superfície apresenta alta capacidade de adsorção.

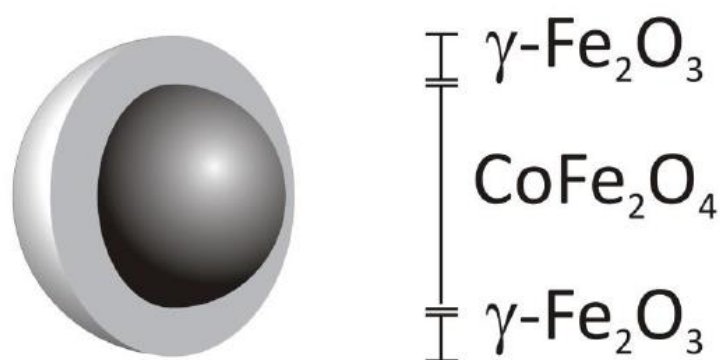


Figura 3.4 – Estrutura core-shell da nanopartícula a ser estudada.  
(Fonte: Medeiros, 2014)

Observando as Tabelas 3.1 e 3.2, a única nanopartícula que foi avaliada por diferentes trabalhos é a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Esse nanoadsorvente apresenta alto valor de saturação de magnetização e grande área superficial (Wang *et al.*, 2011; Rajput *et al.*, 2016). Entretanto, a magnetita sintética é facilmente oxidada pelo oxigênio presente na atmosfera ou dissolvido na água à materiais que apresentam mais baixa saturação de magnetização (maguemita e hematita), dificultando a separação magnética.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas que já apresentem uma superfície de maguemita, mais estável à oxidação, e um núcleo de ferrita de cobalto, com alta capacidade magnética, para compensar à queda de valores de magnetização de saturação da maguemita. Além disso, a camada de maguemita protege as nanopartículas de se dissolverem em meio ácido, que, como discutido anteriormente, corresponde à condição em que a adsorção de íons fosfatos é favorecida nesses materiais (Campos *et al.*, 2019b).

Além de avaliar a remoção de P de águas residuárias, o presente trabalho tem como objetivo verificar o reuso das nanopartículas de ferrita de cobalto.

### **3.3 – DESSORÇÃO E RECUPERAÇÃO DE P E DOS NANOADSORVENTES**

Como discutido no item 3.2, a dessorção corresponde ao processo inverso à adsorção, nesse fenômeno o adsorvato que se encontra aderido à superfície do adsorvente retorna à fase fluida do sistema. Uma das grandes vantagens do emprego dos nanoadsorventes magnéticos empregados é a sua capacidade de recuperação. Por meio da mudança de condições como pH, concentração da solução e temperatura, é possível reverter o processo de adsorção e recuperar o material adsorvente, o qual pode ser reutilizado posteriormente.

Uma técnica muito comum empregada para a dessorção de nanopartículas aderidas com P é a lavagem com solução de pH que desfavorece a adsorção, revertendo assim o processo e obtendo uma solução rica em P. Assim, em diversos trabalhos a porcentagem do P que foi desorvido em função da variação do pH da solução de lavagem é avaliado para se obter o pH ótimo de dessorção. Em Sarkar *et al.* (2010), nanopartículas magnéticas

constituídas de uma superfície de óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) e um núcleo de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) apresentaram capacidade de remoção de P maiores em uma faixa ácida de pH. Consequentemente, para avaliar a dessorção, soluções contendo diferentes concentrações da base KOH foram utilizadas. Valores próximos a 90% de recuperação de P foram alcançados e observou-se que a partir de um determinado valor de pH essa porcentagem não aumentava mais, consequentemente, não tinha mais necessidade de se aumentar a concentração de base no meio.

Para que o material adsorvente seja considerado sustentável e apresente viabilidade econômica, é essencial que este mantenha sua integridade funcional por vários ciclos de adsorção/dessorção. Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017) submeteram nanopartículas de  $Fe_3O_4/SiO_2$  com adsorvente de ZnFeZr depositado em sua superfície a 60 ciclos de adsorção/dessorção e mais que 90% das nanopartículas apresentaram boa capacidade de reuso em condições ótimas. Assim, a nanopartícula ideal para ser aplicada na remoção de P de águas residuárias seria aquela que apresenta grande capacidade de adsorção sob condições operacionais economicamente e ambientalmente viáveis, fácil dessorção e possibilidade de ser reusada por diversas vezes.

## 4 – METODOLOGIA

A metodologia do presente trabalho foi dividida em cinco etapas principais. Na Figura 4.1, encontra-se um esquema incluindo os ensaios que foram realizados em cada grupo.

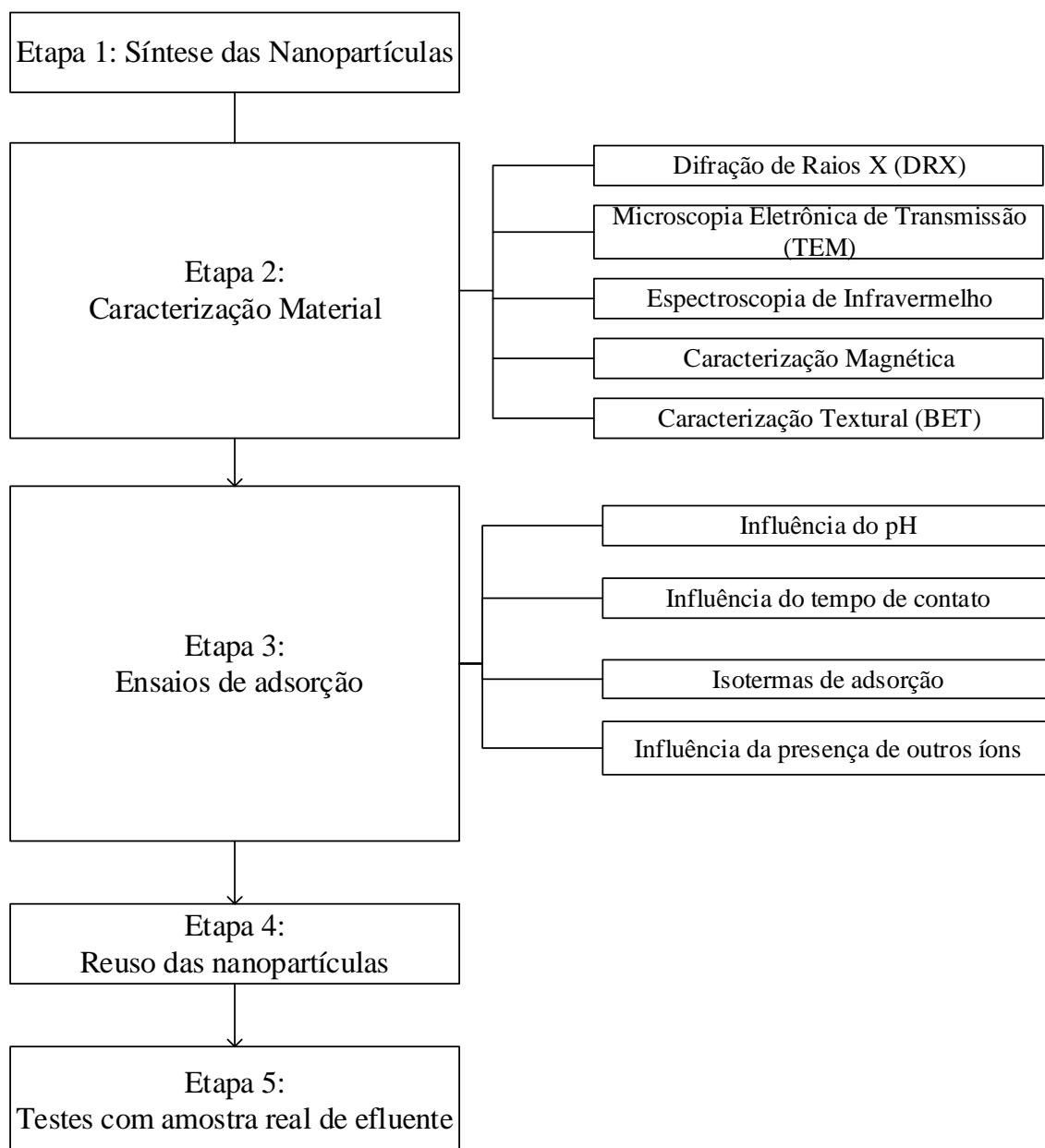


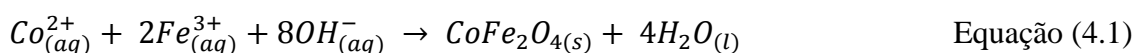
Figura 4.1 – Etapas da metodologia

## 4.1 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MATERIAL DOS NANOADSORVENTES

### 4.1.1 – Síntese dos nanoadsorventes magnéticos

Os nanoadsorventes bimagnéticos foram sintetizados a partir de uma coprecipitação hidrotérmica de íons metálicos em meio alcalino seguida de tratamento de superfície, representada pela Figura 4.2. Os ensaios de síntese foram realizados pela equipe do Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da UnB a partir de metodologia descrita por Oliveira (2016). Dois nanoadsorventes com diâmetros de partícula diferentes foram sintetizados.

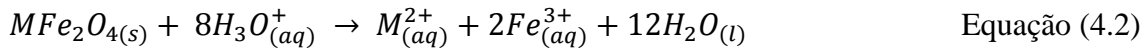
Na síntese do nanoadsorvente de maior tamanho (PACo), soluções aquosas de  $\text{FeCl}_2$  e de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , cada uma a 0,5 mol/L na proporção de 2:1, foram adicionadas rapidamente à uma solução de NaOH a 2 mol/L, a qual foi previamente aquecida até a fervura. Após a mistura, a solução foi deixada sob agitação e fervura durante 30 min. Após essa etapa da síntese, o núcleo (ferrita de cobalto) das nanopartículas bimagnéticas foi o produto obtido. Depois de sintetizadas, as nanopartículas de ferrita de cobalto foram lavadas com água deionizada. O sistema ficou em repouso e com o uso de um ímã posicionado no fundo do béquer, as nanopartículas se depositaram e o sobrenadante foi retirado. Posteriormente, as nanopartículas foram tratadas com uma solução de  $\text{HNO}_3$  com concentração de 2 mol/L por um período de 12 h. O ácido tem como objetivo a degradação das nanopartículas menores e a acidificação do meio, etapa necessária para o posterior tratamento de superfície. A reação que sumariza a síntese do núcleo das nanopartículas bimagnéticas é representada pela Equação (4.1).



Dois fenômenos ocorrem durante o processo de síntese das nanopartículas, a nucleação (formação do núcleo ou germe cristalino) e o crescimento cristalino (aumento do tamanho do germe cristalino). A predominância da nucleação durante a síntese resulta na obtenção de uma maior quantidade de nanopartículas de menor tamanho. Porém, quando o crescimento cristalino é favorecido, o resultado será uma maior parcela de nanopartículas de maior tamanho.

A única diferença no processo de síntese entre as nanopartículas de tamanhos diferentes foi o meio básico em que ocorre a reação. Diferentemente da síntese do nanoadsorvente de maior tamanho, que empregou NaOH, na produção do nanoadsorvente constituído de menores nanopartículas (PACoM) foi usado NH<sub>3</sub>, que é uma base mais fraca. Essa escolha é baseada no fato de que um maior pH favorece a hidrólise dos aquocátions que são formados entre os íons metálicos e a água, o que contribui para os processos de polimerização e condensação resultando em um maior crescimento cristalino e, conseqüentemente, maior tamanho das nanopartículas sintetizadas (Faria, 2014).

Após a síntese, as nanopartículas de ferrita de cobalto precisam passar por um tratamento químico para que suas superfícies se tornem estáveis em pH ácido. A metodologia dessa etapa consistiu no tratamento das nanopartículas de ferrita de cobalto com solução de nitrato de ferro (III) (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) de concentração 0,5 mol/L. O sistema permaneceu sob fervura por 15 min. Em seguida, o nanoadsorvente foi submetido a várias lavagens com água destilada e acetona. O resultado do tratamento de superfície é a formação da camada externa de maguemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que protege a nanopartícula de ferrita de cobalto da reação de dissolução em meio ácido, conforme apresentado na Equação (4.2).



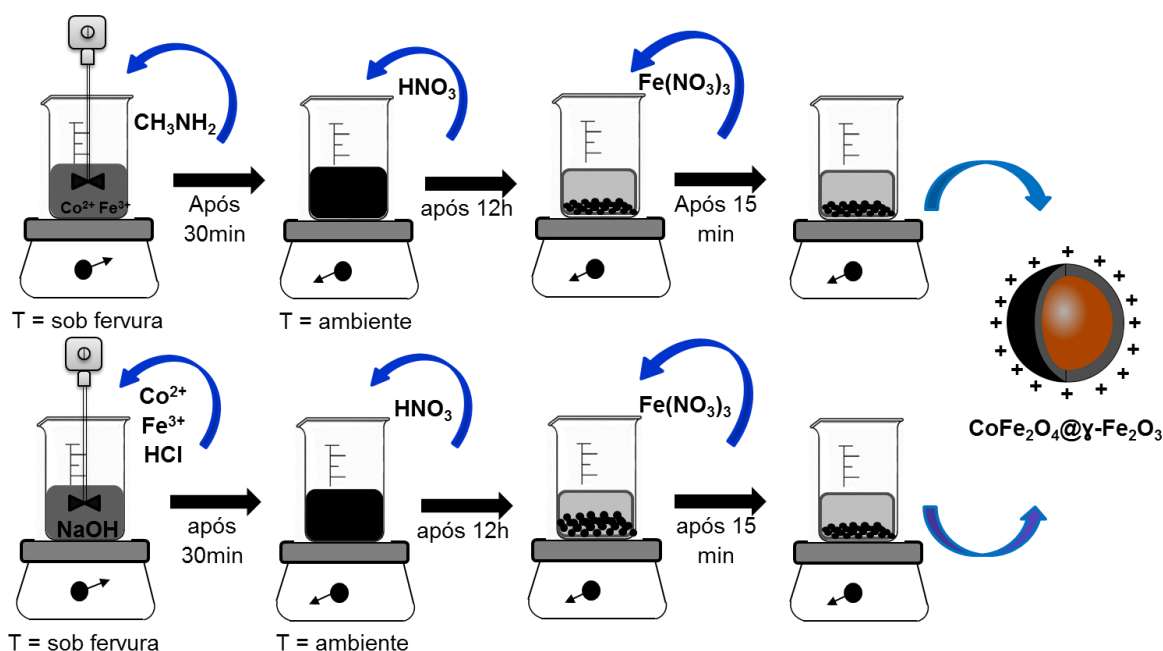


Figura 4.2 – Esquema representativo da síntese das nanopartículas.

#### 4.1.2 – Caracterização Material das Nanopartículas

Análises de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectroscopia de Infravermelho e caracterização magnética e textural por BET foram realizados pelas equipes dos laboratórios listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Laboratórios de caracterização material

Análise	Laboratório
Difração de Raios X (DRX)	Central Analítica - Instituto de Química/UnB
Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) - Instituto de Física/UFG
Espectroscopia de Infravermelho	Laboratório de Nanociência Ambiental e Aplicada (LNAA) - FUP/UnB
Caracterização Magnética	Laboratório de Fluidos Complexos - Instituto de Física/UnB
Caracterização Textural – BET	Laboratório de Catálise (LabCat) - Instituto de Química/UnB

#### 4.1.2.1 – Difração de Raios X (DRX)

A DRX é utilizada para a caracterização de materiais que apresentam estrutura cristalina. Essa técnica analítica consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra, o qual é espalhado em várias direções devido a sua interação com as camadas da rede cristalina. A Equação (4.3) corresponde a Lei de Bragg, cuja análise em conjunto com a Figura 4.3 é essencial para o entendimento do fundamento da técnica.

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Equação (4.3)}$$

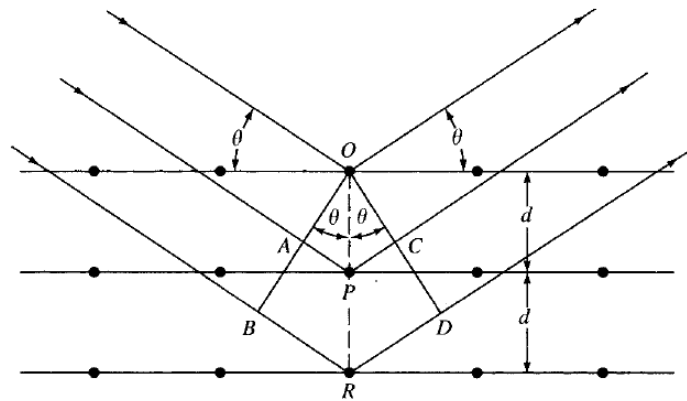


Figura 4.3 – Difração de Raios X por um cristal  
(Fonte: Skoog *et al.*, 2001)

Na Lei de Bragg, os parâmetros envolvidos são:

$\lambda$ : comprimento de onda (nm);

$d$ : distância interplanar entre as camadas da rede cristalina (nm);

$\theta$ : ângulo do raio incidente;

$N$ : número inteiro.

Na Figura 4.3, a diferença entre as trajetórias do raio que incide no átomo da primeira camada e do raio que incide no átomo na segunda camada corresponde a soma dos segmentos de reta  $AP + PC$ . De acordo com a dedução do fenômeno realizada por Bragg,  $AP + PC$  deve ser múltiplo inteiro do comprimento de onda, conseqüentemente  $AP + PC = n \lambda$ . Analisando a trigonometria dos triângulos  $APO$  e  $CPO$  pode-se concluir que  $AP + PC = 2 d \operatorname{SEN} \theta$  e, conseqüentemente,  $n \lambda = 2 d \operatorname{SEN} \theta$ . Se a Lei de Bragg for obedecida um pico de intensidade ocorrerá nos difratogramas de raio X.



Além de informações a respeito da estrutura dos planos de rede do material analisado, o diâmetro médio das partículas pode ser determinado através de dados fornecidos pela DRX por meio da equação de Scherrer (Equação 4.4).

$$D = \frac{Kp \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação (4.4)}$$

Onde:

D: diâmetro médio das partículas (nm);

Kp: constante que depende da forma das partículas (para esfera: Kp=0,94)

$\lambda$ : comprimento de onda da radiação eletromagnética (nm);

$\beta$ : largura na metade da altura do pico de difração;

$\theta$ : ângulo de difração.

O difratômetro de raio X que foi utilizado é o do modelo D8 Focus da Bruker, operado a 40 KV/30 mA com radiação Cu K $\alpha$  de  $\lambda = 0,1541$  nm. A distância em  $2\theta$  percorrida foi de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  com um passo de varredura de  $0,05^\circ$  e taxa de varredura de  $0,1^\circ \text{ min}^{-1}$ .

#### 4.1.2.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão permite a obtenção de informações referentes à morfologia e à dispersão de tamanho das nanopartículas. A técnica consiste na produção de um feixe de elétrons ( $\lambda = 0,01$  nm) que são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo. No equipamento existem lentes magnéticas que aumentam o poder de resolução, possibilitando a observação de arranjos estruturais de dimensões de aproximadamente 0,1 nm (Mamani, 2009).

O microscópio que foi utilizado é do modelo JEM-2100 da JEOL com uma aceleração de voltagem de 200 Kv.

#### 4.1.2.3 – Análise de adsorção por Espectroscopia de Infravermelho

A região do infravermelho no espectro eletromagnético engloba radiações com número de onda variando de 12800 a  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, a maioria das aplicações dessa técnica

se encontra na faixa de radiações de 4000 a 670  $\text{cm}^{-1}$  (Skoog *et al.*, 2001). Quando absorvida, essa radiação fornece energia capaz de alterar as vibrações entre os átomos que constituem uma molécula. Estas vibrações podem ser do tipo estiramento ou deformação angular e dentro dessas duas classificações existem variações, como o estiramento simétrico e o assimétrico e a deformação angular simétrica e a assimétrica tanto no plano quanto fora dele.

O fundamento dessa técnica é que cada tipo de ligação covalente em uma molécula apresenta uma diferente frequência de vibração e conseqüentemente moléculas diferentes não apresentarão o mesmo resultado para o espectro de infravermelho. Dessa forma, a análise de infravermelho fornece informações estruturais a respeito de uma molécula. Entretanto, é importante salientar que as moléculas simétricas ou as que possuem ligações químicas simétricas não absorvem a radiação infravermelha, visto que para ocorrer a absorção é necessário que o momento de dipolo da ligação varie em função do tempo (Skoog *et al.*, 2001).

No presente trabalho, além de se obter informações a respeito da estrutura das nanopartículas, o uso da técnica de FTIR tem como objetivo analisar o nanoadsorvente antes e depois dos experimentos de adsorção em batelada, com o intuito de avaliar se após a adsorção algum pico referente aos íons fosfatos aparecerá no espectro de infravermelho, confirmando a ocorrência da adsorção.

A análise foi realizada no espectrofotômetro FT-IR PerkinElmer modelo Frontier utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). O espectro foi obtido no modo de transmitância de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando 8 scanners com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.1.2.4 – Caracterização textural BET

A determinação da área superficial específica de um adsorvente se dá por meio da análise da adsorção de um gás sobre esse material. A base matemática da caracterização textural de um material se encontra na teoria desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BET), os quais generalizaram a teoria de Langmuir para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos.

A isoterma de BET é representada pela Equação (4.5):

$$V = \frac{V_m \times C \times P}{(P_0 - P) \times \left[1 + (C - 1) \times \frac{P}{P_0}\right]} \quad \text{Equação (4.5)}$$

Onde:

$V_{\text{gás}}$ : volume total de gás adsorvido (mL);

$V_m$ : volume adsorvido em uma monocamada completa (mL);

$C$ : constante relacionada ao tamanho do poro;

$P$ : pressão (mmHg);

$P_0$ : pressão de saturação do gás (mmHg).

Para a determinação da área superficial lineariza-se a Equação (4.5) e obtém-se a Equação (4.6):

$$\frac{P}{V \times (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Equação (4.6)}$$

De posse da Equação (4.6), plota-se o gráfico de  $\frac{P}{V \times (P_0 - P)}$  vs.  $\frac{P}{P_0}$  e a partir dos coeficientes angular e linear se obtém os valores de  $V_m$  e  $C$ . Por fim, utilizando a Equação (4.7), calcula-se a área superficial total do material.

$$A = \frac{V_m \times N_{av} \times A_m}{V_{\text{molar gás}}} \quad \text{Equação (4.7)}$$

Onde:

$A$ : área superficial total (nm<sup>2</sup>);

$N_{av}$ : número de avogadro;

$A_m$ : área ocupada por uma molécula de gás (nm<sup>2</sup>);

$V_{\text{molar gás}}$ : volume molar do gás (cm<sup>3</sup>).

Além da área superficial específica, propriedades texturais como volume de poro, diâmetro de poro e distribuição de poro podem ser obtidas a partir da análise BET. As isotermas de adsorção/dessorção geradas pelo experimento BET podem ser classificadas

em diferentes tipos (Figura 4.4). Essa classificação traz informações referentes à natureza porosa do material. As isotermas também podem ser classificadas de acordo com o tipo de histerese apresentada (Figura 4.5), fenômeno que ocorre quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem.

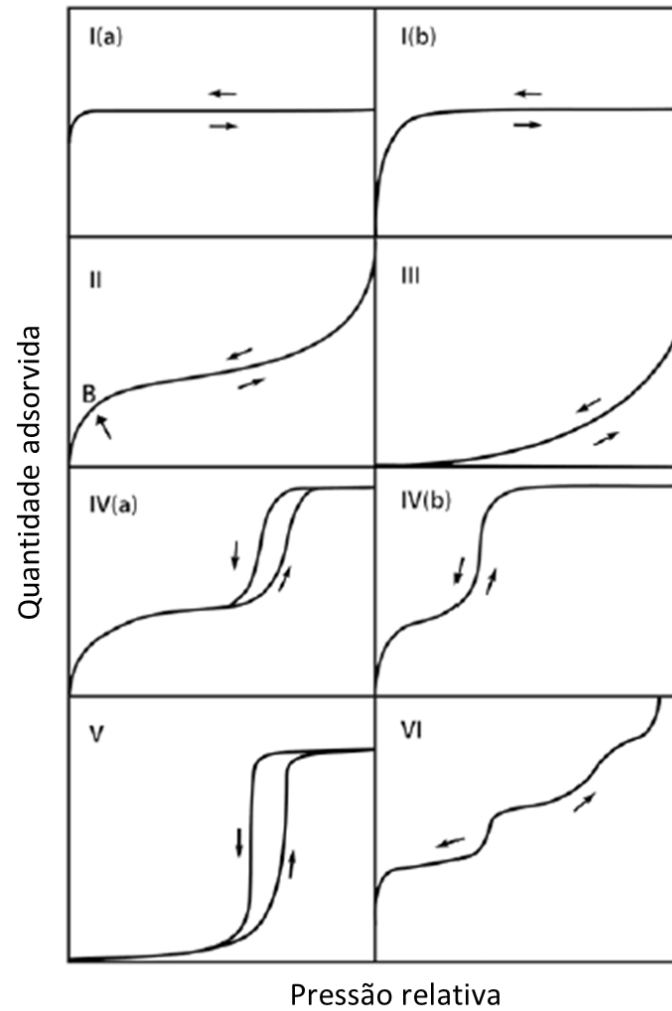


Figura 4.4 – Classificação de isotermas  
(Fonte: Thommes *et al.*, 2015)

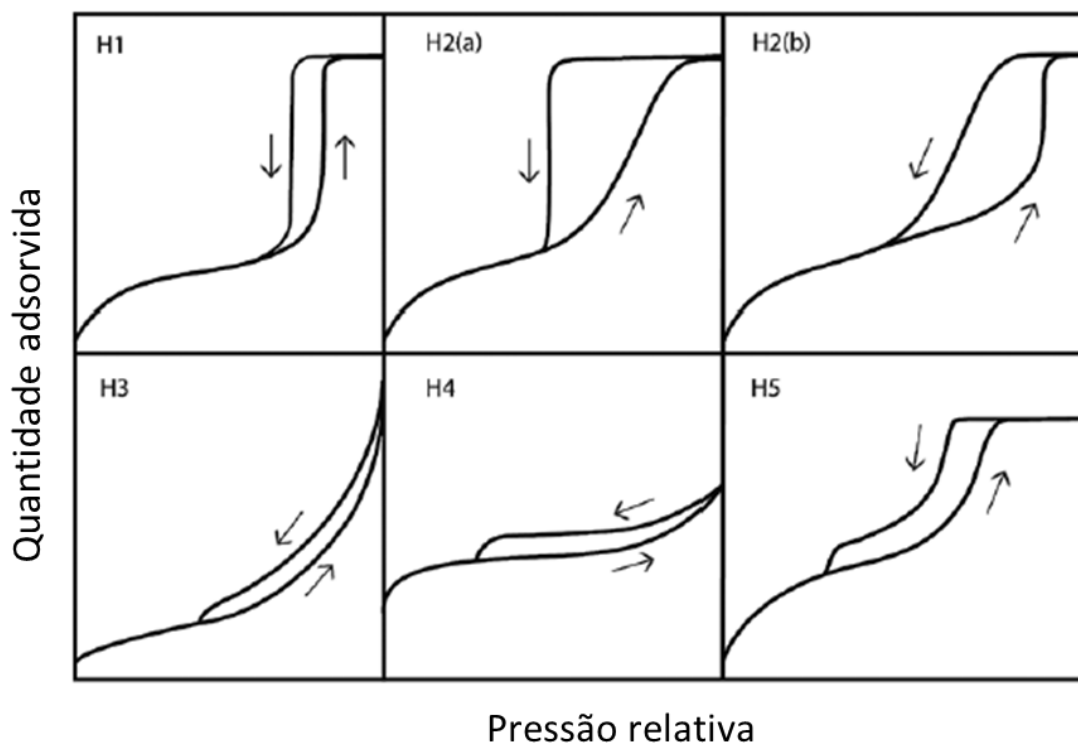


Figura 4.5 – Classificação de ciclo de histerese  
(Fonte: Thommes *et al.*, 2015)

O equipamento que foi utilizado para a determinação da área específica foi o Autosorb-1 da marca Quantachrome sob temperatura de nitrogênio líquido.

#### 4.1.2.5 – Caracterização magnética

Além de apresentar uma boa capacidade de adsorção, os nanoadsorventes sintetizados neste trabalho devem possuir propriedades magnéticas tais que permitam sua fácil separação após uso por meio da indução de um campo magnético. Como discutido anteriormente, nanopartículas maiores, apesar de apresentarem uma menor área superficial disponível para adsorção por massa de material adsorvente, exibem uma maior resposta a um campo magnético externo (Campos *et al.*, 2019b). Entretanto, outro fator importante a ser considerado em relação à influência do tamanho da nanopartícula e suas propriedades magnéticas é que uma maior susceptibilidade magnética, que corresponde a uma maior capacidade de magnetização na presença de um campo magnético, faz com que ocorra um aumento da tendência de aglomeração das nanopartículas, reduzindo a área disponível para adsorção (Hu *et al.*, 2007; Sato *et al.*, 1987). Dessa forma, é necessário

analisar os dados obtidos da adsorção em conjunto com os da caracterização magnética para se concluir qual tamanho seria adequado para a remoção de P.

As propriedades magnéticas avaliadas foram a magnetização e a susceptibilidade magnética, ambas sob temperatura ambiente. O equipamento empregado foi o magnetômetro de amostra vibratória PPMS (Physical Property Measurement System) da Quantum Design.

#### 4.1.2.6 – Potencial zeta

O potencial zeta ( $\zeta$ ) corresponde ao potencial no plano de cisalhamento de um colóide em movimento devido à aplicação de um campo elétrico. Essa grandeza pode ser obtida indiretamente por meio do cálculo da mobilidade eletroforética ( $\mu_e$ ) de partículas carregadas sob um campo elétrico, a qual é representada pela Equação (4.8).

$$\mu_e = \frac{Vel}{E} \quad \text{Equação (4.8)}$$

Onde:

Vel: velocidade da partícula ( $\mu\text{m/s}$ );

E: força do campo magnético (volt/cm).

De posse do valor de  $\mu_e$ , pode-se calcular  $\zeta$  a partir da Equação de Henry (Equação (4.9)).

$$\mu_e = \frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0\zeta f(Ka)}{3\eta} \quad \text{Equação (4.9)}$$

Onde:

$\varepsilon_r$ : permissividade relativa;

$\varepsilon_0$ : permissividade no vácuo;

$f(Ka)$ : função de Henry;

$\eta$ : viscosidade na temperatura experimental.

A relação do potencial zeta com o pH foi obtida a partir de experimentos de espalhamento de luz eletroforético. O equipamento utilizado foi um ZetaSizer (Malvern, model NanoZS 90) utilizando uma célula capilar descartável (DTS 1070).

## 4.2 – EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

O conjunto de experimentos em batelada que foram realizados nesse trabalho teve como objetivo verificar a influência de diferentes fatores no processo de adsorção de P. Todos os ensaios referentes a essa etapa foram feitos no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.

Os experimentos de análise da influência do pH da solução, do tempo de contato, da concentração inicial de P, da temperatura e da presença de outros íons no meio foram realizados utilizando soluções aquosas de fosfato obtidas a partir da diluição, com água ultrapura, de uma solução estoque de fosfato monopotássico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Para o ajuste do pH, soluções aquosas de NaOH e  $\text{HNO}_3$  a 0,1 mol/L foram empregadas.

Nos erlenmeyers contendo as soluções preparadas, nas condições previamente definidas para cada teste, foram adicionados os nanoadsorventes magnéticos. Posteriormente, os erlenmeyers foram colocados em um agitador horizontal modelo SI 600 R (GMI) pelo tempo e agitação escolhidos para cada condição experimental. Após o tempo de contato selecionado, foi induzido um campo magnético por meio de um ímã em cada erlenmeyer por 15 minutos com o intuito de separar do meio as nanopartículas magnéticas adsorvidas de fosfato. Alíquotas foram retiradas do sobrenadante para análise da concentração residual de P no meio por meio de espectrofotometria. Todos os experimentos foram realizados sob condições de temperatura controlada de 25 °C, com exceção dos ensaios de obtenção de isotermas e parâmetros termodinâmicos. A concentração de nanopartículas utilizada foi de 0,66 g/L para uma concentração inicial de P de 10 mg/L com agitação de 200 rpm, pH = 2 e tempo de contato de 180 minutos, a não ser que outra condição seja especificada. Na Figura 4.6, encontra-se um esquema ilustrativo dos ensaios de adsorção em batelada.

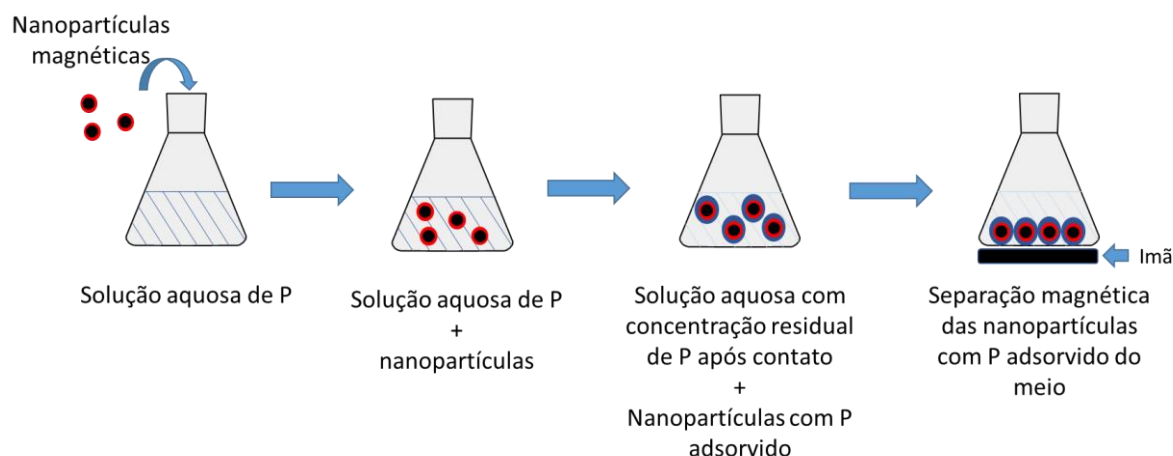


Figura 4.6 – Esquema geral dos ensaios de adsorção em batelada.

#### 4.2.1 – Influência do pH da solução

O pH da solução é um dos parâmetros mais importantes de análise quando se utiliza nanopartículas magnéticas de óxidos metálicos na remoção de P, visto que essa variável interfere na especiação do nanomaterial e dos íons fosfatos. Os valores testados de pH foram: 2, 5, 7 e 10. O tempo de contato utilizado para essa análise foi de 30 minutos. Essa etapa teve como objetivo obter informações a respeito da influência do pH nos mecanismos de adsorção e selecionar o pH ótimo de operação.

#### 4.2.2 – Influência do tempo de contato

Nessa etapa da metodologia, foram analisados os seguintes tempos de contato: 0, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos. A avaliação da influência do tempo de contato na adsorção tem como objetivo a obtenção de dados quanto ao tempo de equilíbrio e à cinética do processo.

#### 4.2.3 – Obtenção das isotermas de adsorção e parâmetros termodinâmicos

Na análise das isotermas, a concentração inicial de P foi de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 70 e 130 mg/L. Diferentes isotermas foram obtidas variando-se a temperatura (25, 40 e 50 °C) para determinação dos parâmetros termodinâmicos

Outro grupo de ensaios para a determinação da capacidade de adsorção máxima foi realizado mantendo-se a concentração inicial de P constante (100 mg/L) e variando-se a



dosagem de nanopartículas para 5, 10, 20 e 25 mg para um volume de 15 ml de solução de P.

#### **4.2.4 – Influência da presença de outros íons na solução**

As nanopartículas estudadas nesse trabalho tem como possível aplicação prática a remoção de P de águas residuárias, que possuem em sua composição diversos outros compostos que podem vir a competir com o fosfato na adsorção, fazendo com que a eficiência do processo diminua.

Nesta seção foi avaliada a seletividade das nanopartículas bimagnéticas para com os íons fosfatos na presença de outros íons comumente presentes em águas residuárias, como o nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), o cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e o carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (Moharami e Jalali, 2014). Cada íon foi testado separadamente em uma solução equimolar de fosfato e do interferente.

#### **4.2.5 – Ensaio de adsorção com efluente secundário**

As amostras necessárias para esta etapa da metodologia foram obtidas na saída do decantador secundário da ETE Brasília Norte, a qual possui sistema de tratamento de lodos ativados a nível terciário. Na Figura 4.7, encontra-se um fluxograma da ETE Brasília Norte.

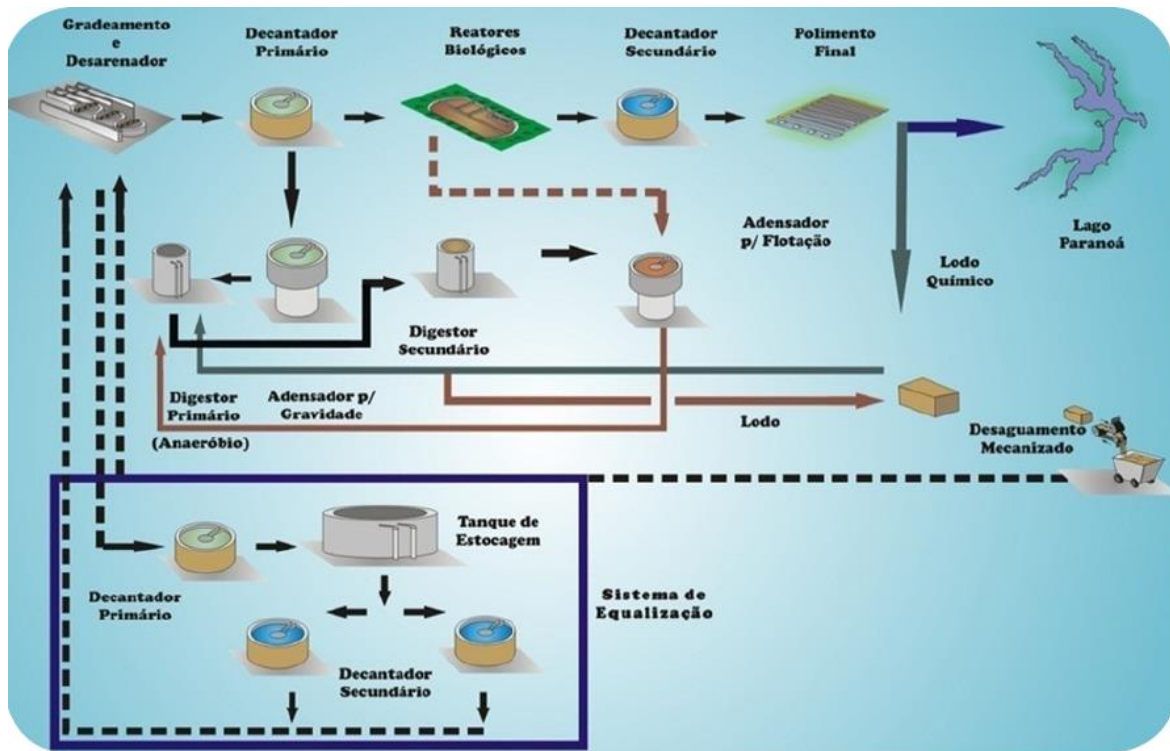


Figura 4.7 – Fluxograma da ETE Brasília Norte  
(Fonte: Caesb, 2014)

Os ensaios com efluente secundário foram realizados para verificar a capacidade de remoção de P pelas nanopartículas nessa matriz, que contém diversos interferentes. Vale ressaltar que a adição de P ao efluente foi necessária, visto que a amostra continha concentração reduzida de P devido à prévia remoção realizada na ETE por meio de tratamento biológico para remoção de matéria orgânica e de nutrientes. O pH original dos efluentes foi mantido e duas concentrações de nanopartículas (0,66 e 1,33 g/L) foram empregadas.

#### 4.2.6 – Métodos analíticos

Todos os métodos analíticos foram baseados em metodologia descrita no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (2005). A concentração de fósforo em água foi determinada por meio da aplicação da técnica analítica de espectrofotometria visível. O método utilizado foi o do ácido ascórbico e o comprimento de onda ajustado no espectrofotômetro (Hach DR 2010) foi de 880 nm (Hach Company, 2017).

O pH das soluções foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro da marca ORION modelo 210 A+. A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) se deu pelo método espectrofotométrico utilizando o espectrofotômetro Hach DR 2010.

#### **4.3 – RECUPERAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS**

Ensaio de recuperação das nanopartículas foram realizados para se avaliar a sustentabilidade do processo de remoção de P. As nanopartículas utilizadas nos ensaios de adsorção foram saturadas com solução de 1000 mg/L de fosfato e depois foram lavadas com solução 0,01 mol/L de NaOH para dessorver o P. Após cada ciclo de lavagem, 10 mg de nanopartículas foram reutilizadas na remoção de P para se avaliar a recuperação da capacidade de adsorção do material.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

#### 5.1.1 – Difração de raios X

Informações a respeito da estrutura cristalina e do diâmetro médio das nanopartículas foram obtidas a partir de medidas de difração de raios X. Nas Figuras 5.1 e 5.2, os difratogramas de raios X para os nanoadsorventes PACoM e PACo são apresentados, respectivamente. Em cada pico se encontra o seu respectivo índice de Miller.

Valores médios de aresta de 0,835 nm para PACoM e 0,837 nm para PACo foram obtidos, confirmando a formação de partículas de ferrita com uma estrutura do tipo espinélio de acordo com o padrão de 0,833 nm da American Society for Testing Materials (ASTM).

O diâmetro médio dos nanoadsorventes foi calculado a partir da aplicação da equação de Scherrer (Equação (4.4)) ao pico mais intenso do difratograma (311). Os valores obtidos foram 7,8 nm para PACoM e 13,9 nm para PACo.

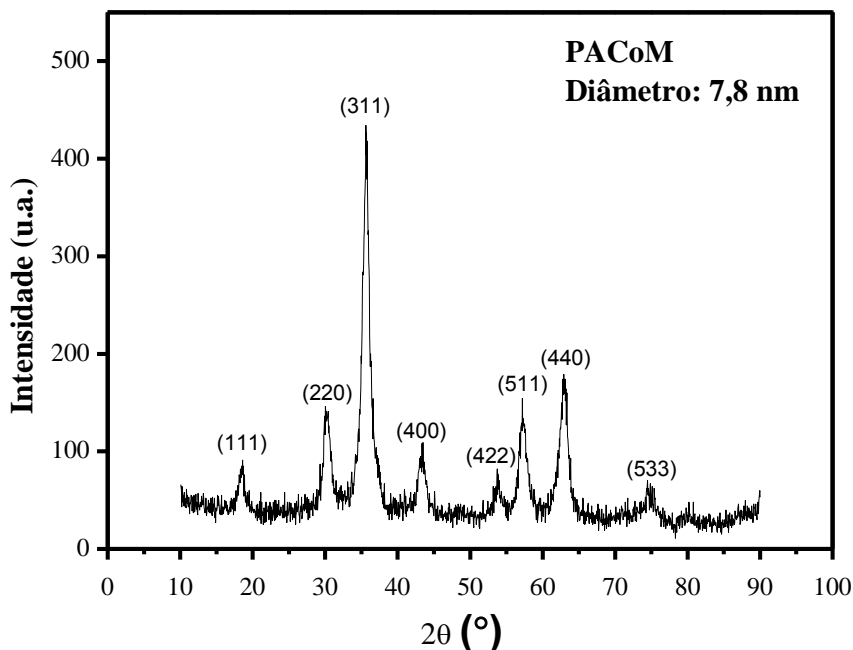


Figura 5.1 – Difratograma de Raios X do nanoadsorvente PACoM com respectivos índices de Miller

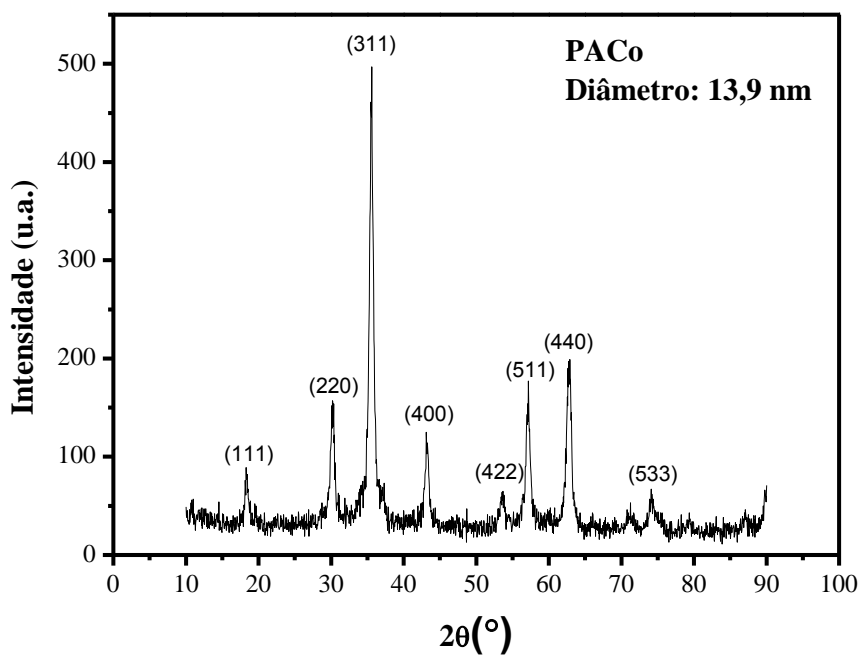


Figura 5.2 – Difratoograma de Raios X do nanoadsorvente PACo com respectivos índices de Miller

### 5.1.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A partir das imagens obtidas da MET (Figuras 5.3 e 5.4), observa-se que as nanopartículas estudadas apresentam aproximadamente uma geometria esférica.

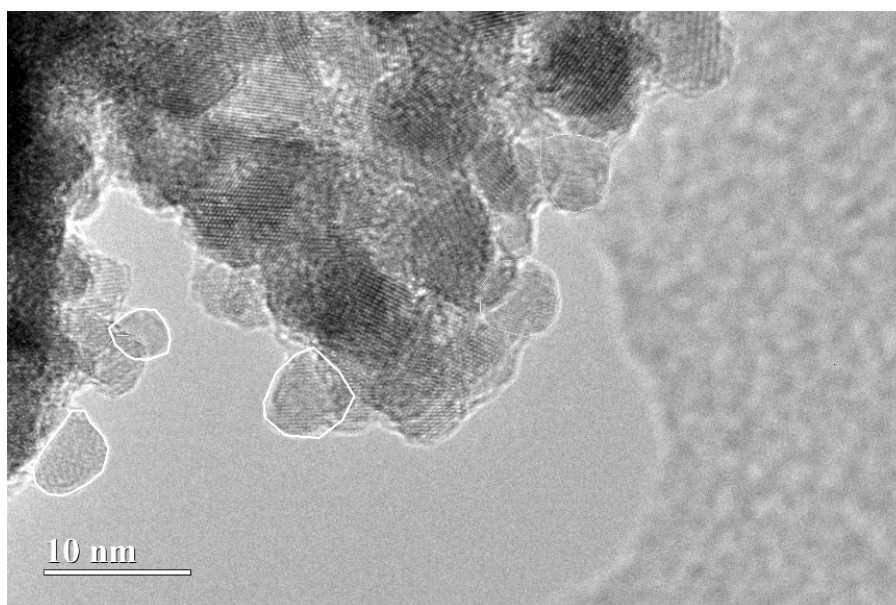


Figura 5.3 – Imagem de MET do nanoadsorvente PACoM

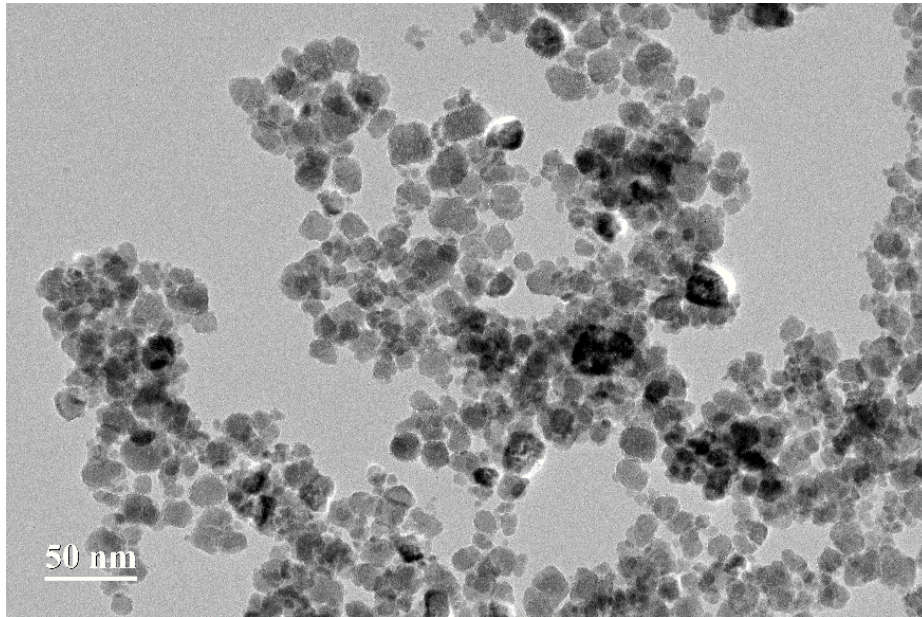


Figura 5.4 – Imagem de MET do nanoadsorvente PACo

Considerando as partículas esféricas, o procedimento da circularidade foi empregado para determinar o diâmetro médio e a distribuição de tamanho das nanopartículas utilizando o software ImageJ para análise digital de imagens. O diâmetro foi calculado a partir da Equação (5.1).

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad \text{Equação (5.1)}$$

Onde:

d: diâmetro da nanopartícula;

A: área da nanopartícula.

A avaliação da distribuição de tamanhos das nanopartículas se deu por meio do desenvolvimento de um histograma baseado na análise de um total de 70 nanopartículas para PACoM e de 500 nanopartículas para PACo. Os histogramas são apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6 com o seu respectivo ajuste à função log-normal.

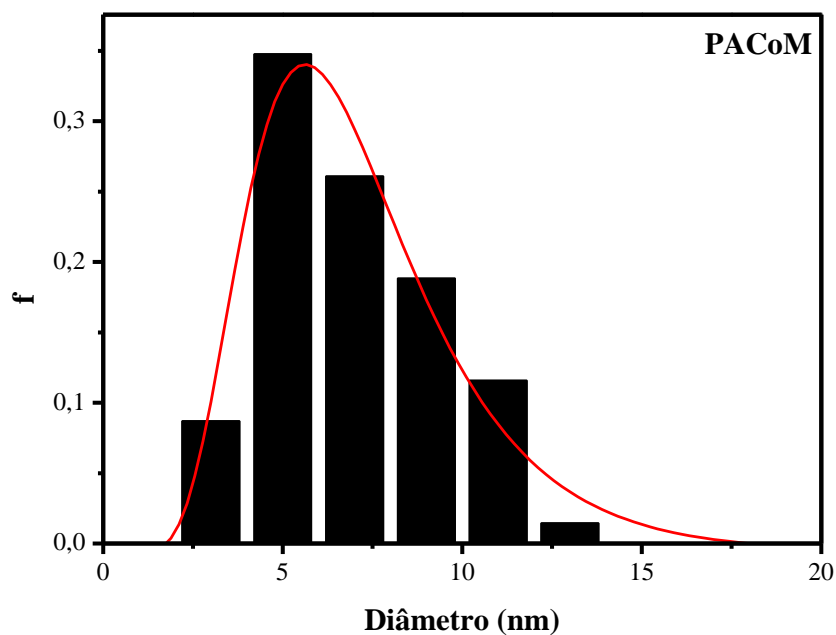


Figura 5.5 – Histograma de distribuição de tamanhos ajustados à função de distribuição log-normal (curva vermelha) para o nanoadsorvente PACoM

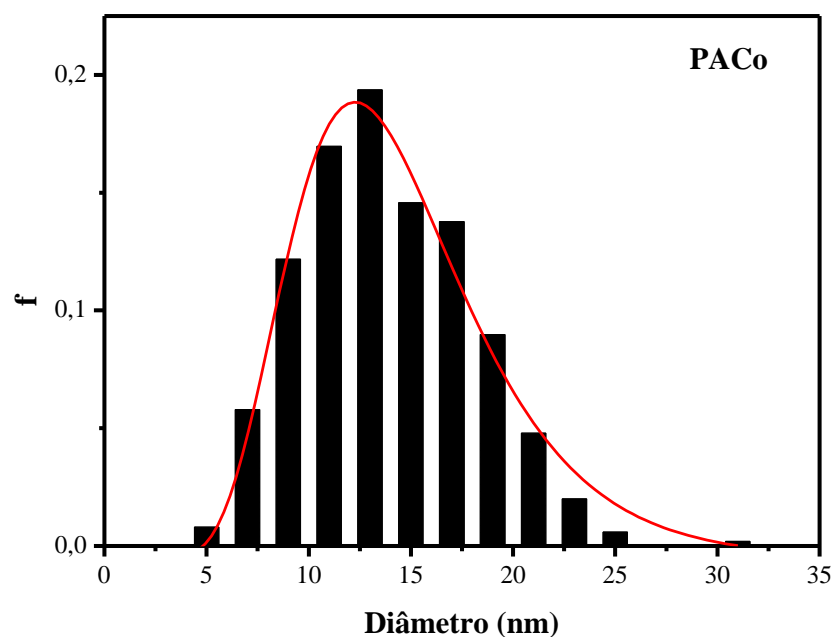


Figura 5.6 – Histograma de distribuição de tamanhos ajustados à função de distribuição log-normal (curva vermelha) para o nanoadsorvente PACo

Os valores de diâmetro médio, polidispersão e  $R^2$  se encontram na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Dados de caracterização morfológica

Amostra	Diâmetro (nm)	Polidispersão	$R^2$
PACoM	6,6	0,4	0,967
PACo	13,8	0,3	0,976

Avaliando os coeficientes de determinação, verifica-se que a distribuição de tamanho se ajusta bem à função log-normal. Os diâmetros médios obtidos se aproximam dos calculados a partir da análise de DRX, confirmando os resultados das duas análises.

### 5.1.3 – Caracterização magnética

Analisando a curva de magnetização dos nanoadsorventes (Figura 5.7) verifica-se que PACo apresenta valor de magnetização de saturação ( $M_s$ ) maior que PACoM (PACo = 64 emu/g e PACoM = 52 emu/g). Esse resultado era esperado, visto PACo exibe uma maior resposta a um campo magnético devido ao seu maior tamanho. A partir da Figura 5.7, observa-se que os dois nanoadsorventes apresentam histerese magnética. A coercividade obtida para PACoM foi de ~ 25 Oe e para PACo foi de ~ 150 Oe (curva apresentada no quadrante inferior direito da Figura 5.7).

A susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) dos nanoadsorventes corresponde ao coeficiente angular proveniente do ajuste linear dos dados de magnetização em baixo campo (Figura 5.8). Os valores de  $\chi$  para PACoM e PACo foram 2,8 e 2,1, respectivamente. O comportamento esperado era que o nanoadsorvente de maior tamanho médio apresentasse maior valor de  $\chi$ , entretanto os resultados encontrados indicam um comportamento contrário. Essa resposta pode ser explicada pelo alto valor de coercitividade de PACo, visto que o campo magnético aplicado precisa vencer a energia de barreira anisotrópica, além da energia térmica.



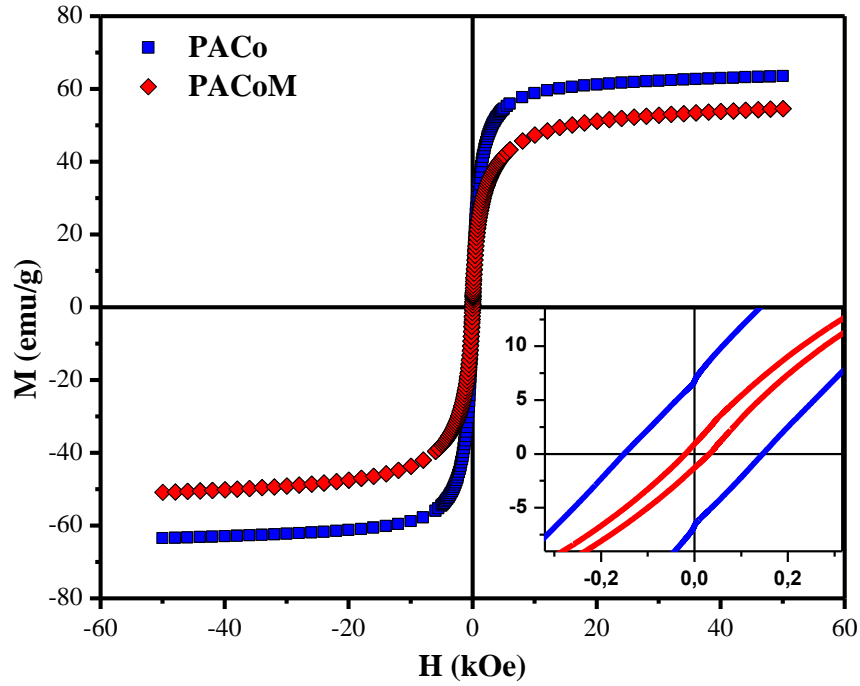


Figura 5.7 – Curva de magnetização à temperatura ambiente dos nanoadsorventes.

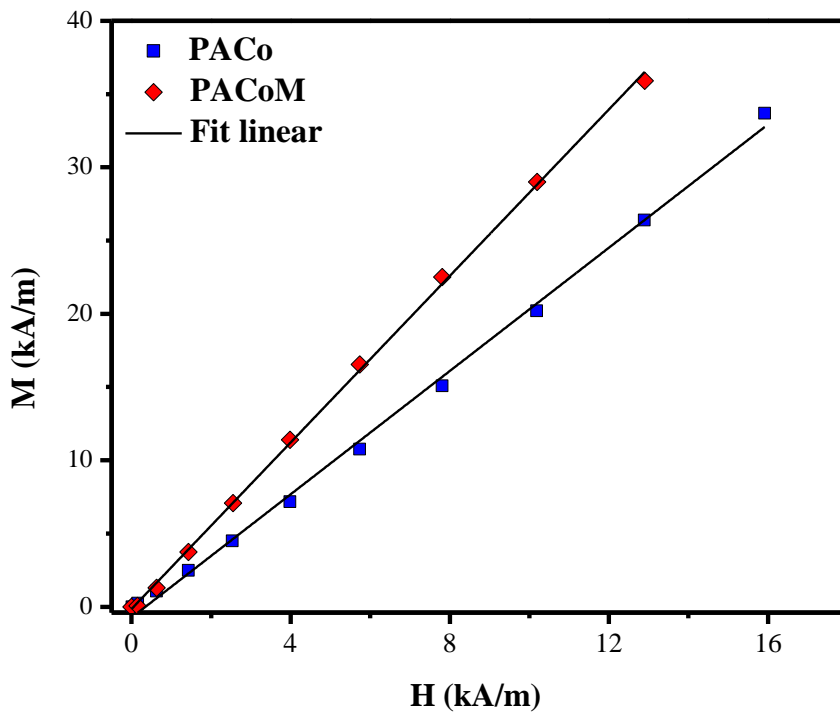


Figura 5.8 – Curva de magnetização em baixo campo.

### 5.1.4 – Área superficial BET

Nas Figuras 5.9 e 5.10 curvas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas dos ensaios de BET para PACoM e PACo são apresentadas.

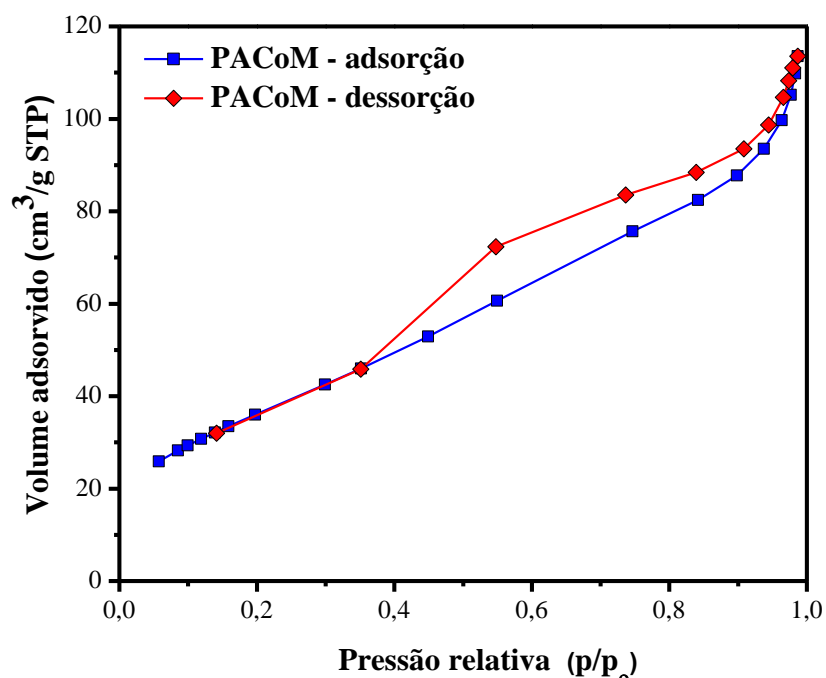


Figura 5.9 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do nanoadsorvente PACoM

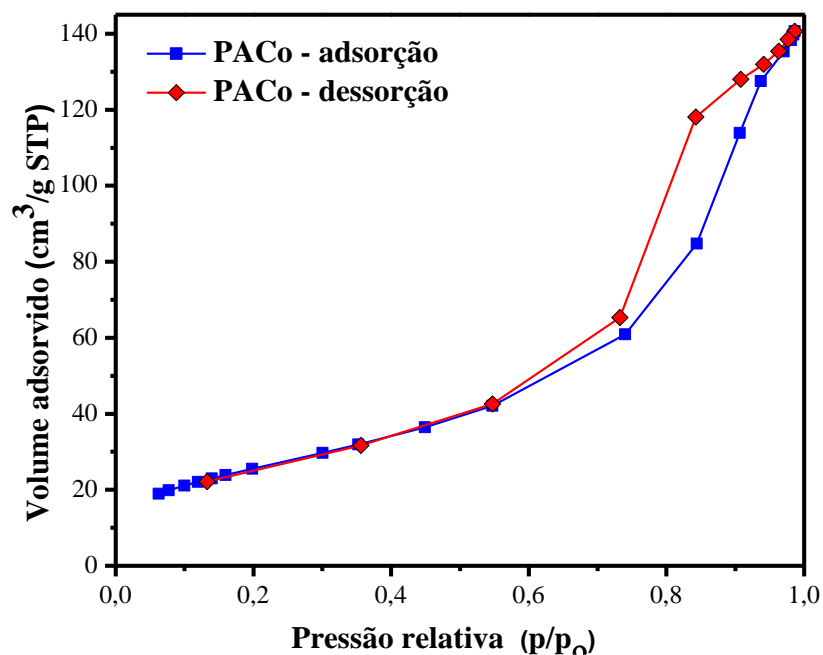


Figura 5.10 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do nanoadsorvente PACo

A isoterma de PACoM possui características de isoterma tanto do tipo II quanto do tipo IV (Figuras 4.4 e 4.5). Isotermas do tipo II sugerem que o adsorvente é não-poroso ou macroporoso, enquanto isotermas do tipo IV indicam que o adsorvente é mesoporoso. Quanto à histerese, o nanoadsorvente PACoM

apresenta loop de histerese do tipo H4, o qual é frequentemente encontrado em cristais agregados de zeólitas, em zeólitas mesoporosas e em carbonos micro-mesoporosos. Os resultados obtidos para as isotermas de adsorção/dessorção para PACoM não são conclusivos em relação ao tipo de adsorvente e a distribuição de poros.

A isoterma de PACo caracteriza-se como do tipo IV. Como discutido anteriormente, esse tipo de isoterma corresponde a adsorventes mesoporosos. O loop de histerese correspondente a esse nanoadsorvente é do tipo H2, o qual é característico de condensação capilar em mesoporos (Campos *et al.*, 2019a).

A distribuição de tamanho de poros está caracterizada nas Figuras 5.11 e 5.12 para PACoM e PACo, respectivamente. As propriedades texturais para ambos os nanoadsorventes estão sintetizadas na Tabela 5.2.

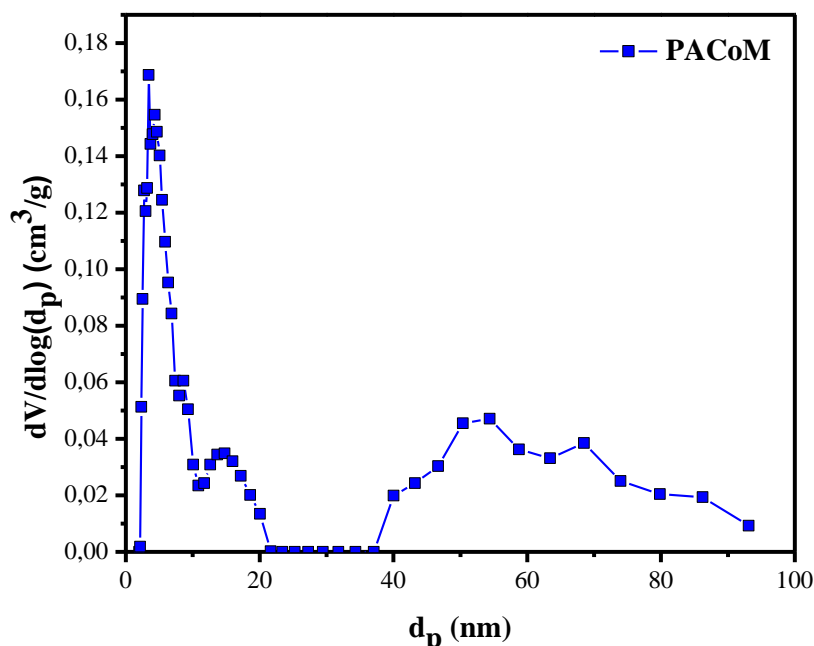


Figura 5.11 – Distribuição de tamanho de poros para o nanoadsorvente PACoM

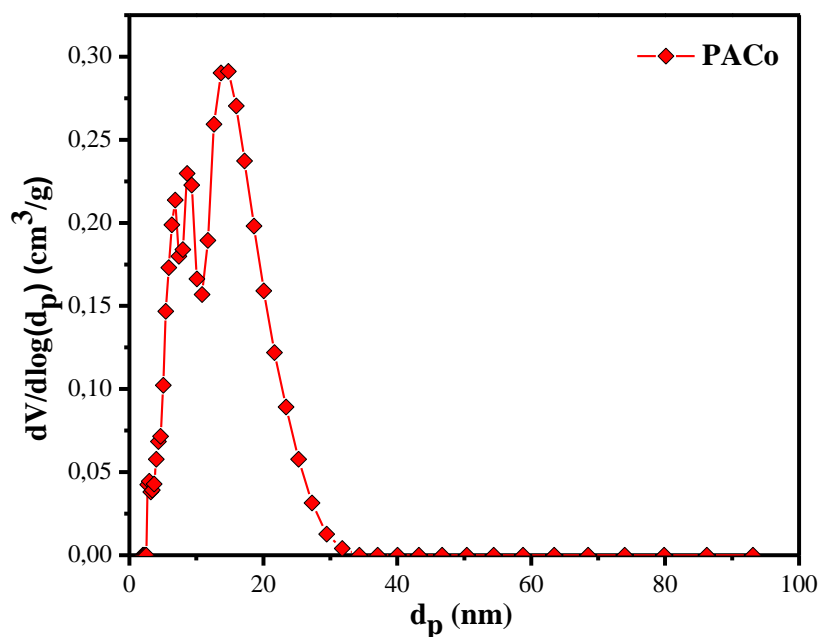


Figura 5.12 – Distribuição de tamanho de poros para o nanoadsorvente PACo

Tabela 5.2 – Propriedades Texturais das nanopartículas

Amostra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) (área superficial específica)	$d_p$ (nm) (diâmetro médio de poro)	$V_p$ ( $cm^3/g$ ) (volume médio de poro)
PACoM	134,05	4,0	0,1840
PACo	94,12	6,9	0,2202

Observando a distribuição de poros, observa-se que, para ambos os nanoadsorventes, existem poros com diâmetro igual ou maiores que o diâmetro obtido para as nanopartículas por meio das técnicas de DRX e MET. Esse resultado anômalo deve-se a formação de interstícios interparticulares, formados devido à agregação das nanopartículas magnéticas. Esses espaços são interpretados como poros pela análise BET, o que faz com que se obtenha uma análise não representativa da distribuição de tamanho de poros. Esse fenômeno, consequentemente, também afeta as medidas de diâmetro de poro e de volume médio de poro.

Quanto aos valores de área superficial específica, PACoM apresenta valor maior que PACo. Esse resultado era esperado, visto que quanto menor o tamanho das nanopartículas maior será a razão superfície/volume do nanoadsorvente.

### 5.1.5 – Espectroscopia de infravermelho

Na Figura 5.13, encontram-se os espectros de infravermelho dos dois nanoadsorventes antes (PACo e PACoM) e após a adsorção de P (PACo-P e PACoM-P). O pico em  $596\text{ cm}^{-1}$ , presente em todos os espectros, representa o estiramento Fe-O dos sítios tetraédricos de ferrita (Feng *et al.*, 2012).

O pico entre  $1100$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  presente em PACoM-P e PACo-P indica que a adsorção de P ocorreu, visto que esse pico corresponde ao estiramento do fosfato e está presente somente nas amostras de nanopartículas coletadas após o processo de adsorção de P.

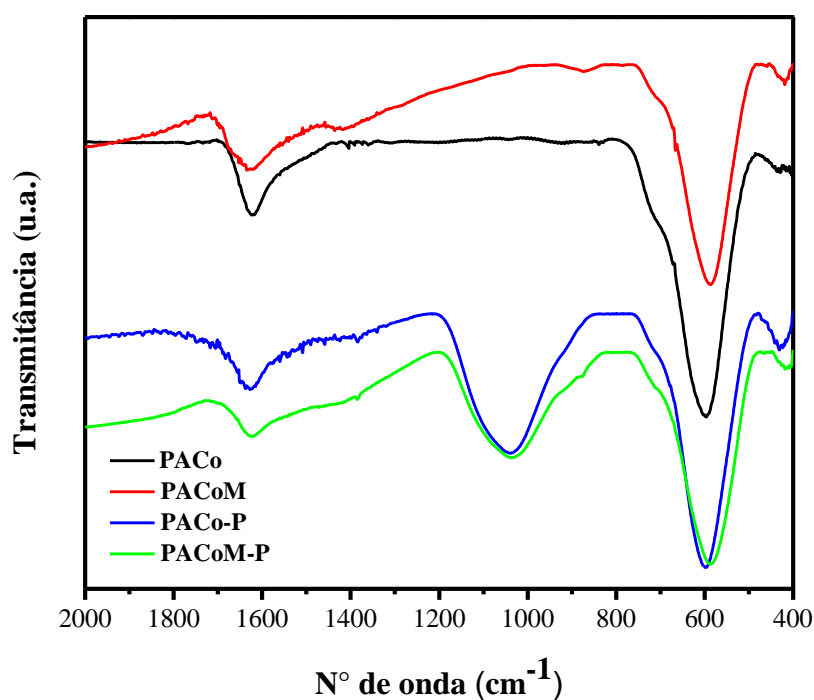


Figura 5.13 – Espectros de infravermelho dos nanoadsorventes antes (PACo e PACoM) e após adsorção (PACoM-P e PACo-P)

## 5.2 – TESTES DE ADSORÇÃO EM BATELADA

### 5.2.1 – Influência do pH

O estudo da influência do pH na adsorção de P demonstrou que, quanto menor o pH da solução maior é o percentual de remoção de P, e, conseqüentemente, o pH = 2 apresentou os melhores resultados para os dois nanoadsorventes estudados dentro da faixa de pH analisada (Figura 5.15). Em termos de aplicação desses nanoadsorventes para a remoção de P de águas residuárias, o ajuste do pH para valores demasiadamente ácidos pode não ser economicamente viável devido a necessidade de adição de grandes quantidades de produtos químicos. O aumento da dosagem de nanopartículas para um respectivo valor de pH, que requeira um ajuste menor do pH do meio, pode ser uma estratégia interessante. Entretanto, vale ressaltar, que uma análise criteriosa a respeito dos custos dessa tomada de decisão deve ser realizada para se concluir a melhor condição de aplicação.

O resultado obtido pode ser explicado pelo efeito que o pH da solução tem na especiação da superfície do adsorvente e do adsorvato. Em solução aquosa, a superfície dos nanoadsorventes apresenta sítios anfóteros ( $\equiv\text{FeOH}$ ), que podem sofrer protonação, abaixo do  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  transformando-se em  $\equiv\text{FeOH}_2^+$ , ou podem sofrer desprotonação, acima do ponto de carga zero, convertendo-se à  $\equiv\text{FeO}^-$ . Dessa forma, dependendo do pH da solução a superfície estará carregada positivamente ou negativamente. De acordo com a curva de dependência do potencial zeta com o pH do meio (Figura 5.14), os nanoadsorventes apresentam ponto de zero carga = 7. Dessa forma, a superfície do material se encontrará positivamente carregada quando o pH for ácido e negativamente carregada em valores básicos de pH.

Em relação a especiação dos íons fosfatos, como apresentado na Figura 3.2, na maior parte da faixa de pH, o fosfato encontra-se sob a forma de espécies iônicas negativas, os quais são atraídos por materiais que apresentam carga positiva. Dessa forma, levando em consideração as mudanças na especiação da superfície do adsorvente e do P, as interações eletrostáticas na remoção de P pelos nanoadsorventes são favorecidas quanto mais ácido for o meio, na faixa de pH analisada. Tu e You (2014) e Tu *et al.* (2015) constataram a mesma tendência com melhores valores de pH de operação de 2,64 e 2,77 para nanopartículas bimetálicas de ferrita de cobalto e de magnetita, respectivamente.

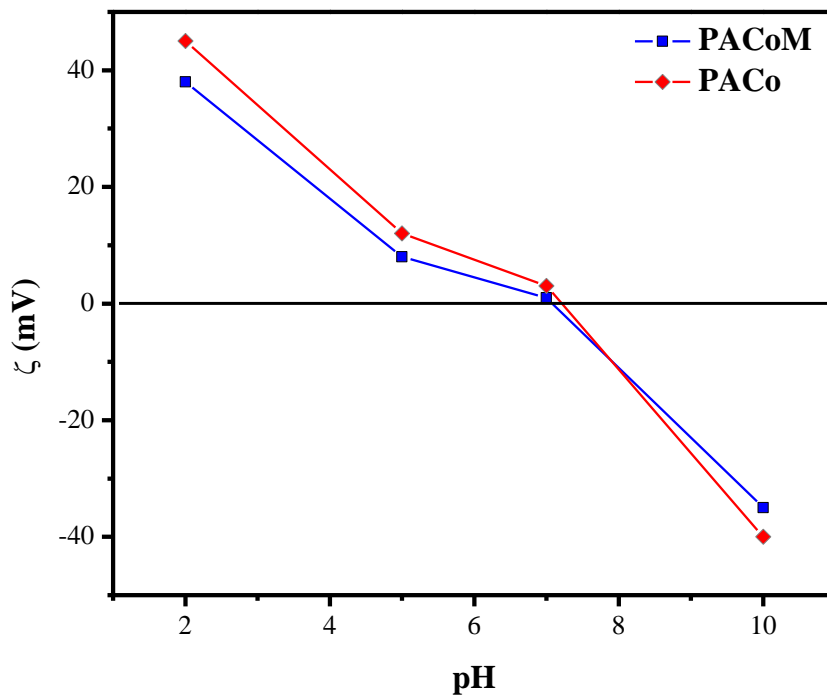


Figura 5.14 – Dependência do potencial zeta dos nanoadsorventes com o pH do meio

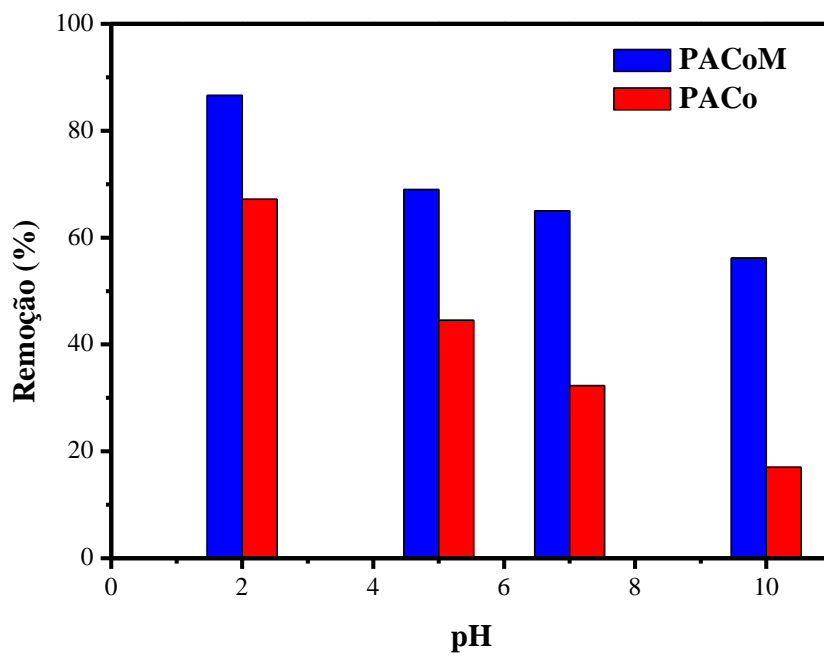


Figura 5.15 – Influência do pH da solução na remoção de P

### 5.2.2 – Influência do tempo de contato

A influência do tempo de contato na remoção de P para os dois nanoadsorventes é apresentada na Figura 5.16. O percentual de remoção aumenta rapidamente nos primeiros trinta minutos de contato, o que sugere a existência de uma forte interação entre a superfície dos nanoadsorventes e o P. O equilíbrio foi alcançado aproximadamente dentro de duas horas.

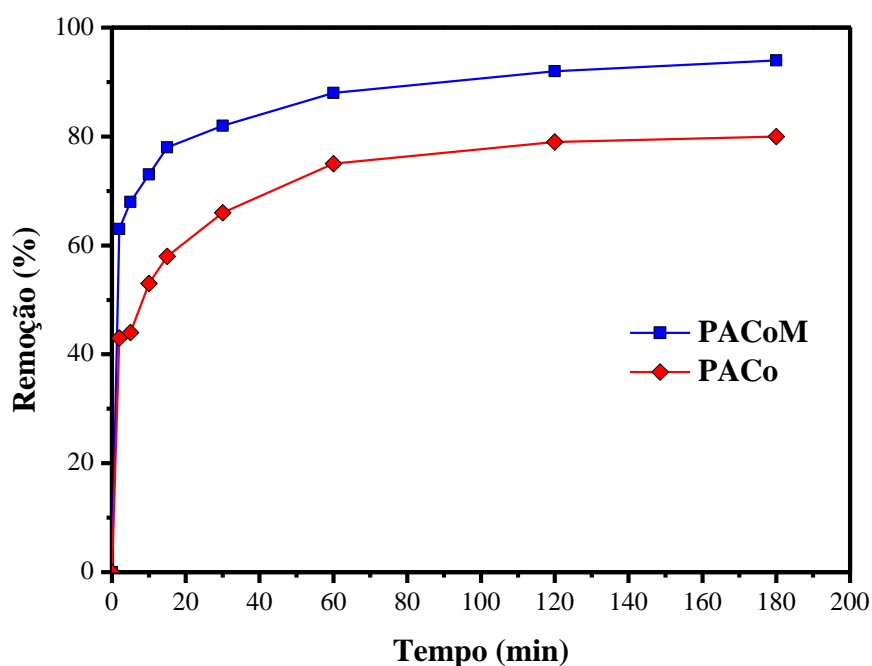


Figura 5.16 – Influência do tempo na remoção de P pelos nanoadsorventes

Os dados da influência do tempo de contato foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem para obtenção dos parâmetros cinéticos. As Equações (3.9) e (3.10) foram integradas e linearizadas originando as Equações 5.2 e 5.3 para os modelos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, respectivamente.

$$\ln(q_e - q_t) = -K_1 t + \ln(q_e) \quad \text{Equação (5.2)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right) t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad \text{Equação (5.3)}$$



Além do  $R^2$ , a média percentual absoluta do erro (MAPE), representada pela Equação (5.4), foi usada como critério de avaliação da qualidade do ajuste do modelo.

$$MAPE (\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}} \right|}{N} \times 100\% \quad \text{Equação (5.4)}$$

Onde:

$q_{exp}$ : valor experimental;

$q_{calc}$ : valor predito pelo modelo;

N: número de pontos experimentais.

O modelo de pseudo-primeira-ordem apresentou valores de  $R^2$  bem mais baixos (0,8656 para PACoM e 0,9424 para PACo) do que o modelo de pseudo-segunda-ordem. Dessa forma, o presente trabalho focou na análise dos parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo de pseudo-segunda-ordem (Tabela 5.3). Na Figura 5.17, o ajuste linear para o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem é apresentado.

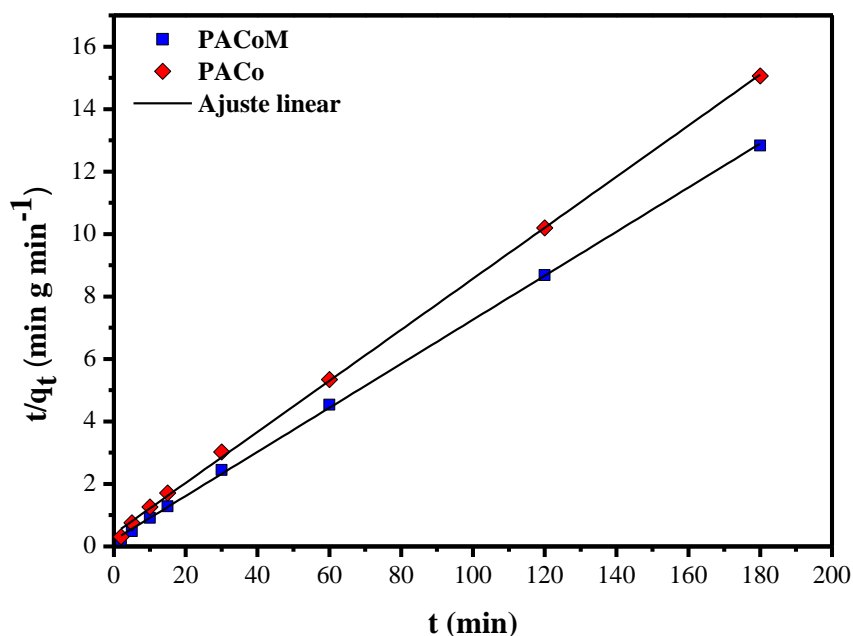


Figura 5.17 – Ajuste de dados ao modelo de pseudo-segunda-ordem para os dois nanoadsorventes

Tabela 5.3 – Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-segunda-ordem

Amostra	$K_2$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R_w$	$K_2q_e$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	MAPE (%)
<b>PACoM</b>	0,024	14,2	0,016	0,34	0,999	7,7
<b>PACo</b>	0,016	12,2	0,026	0,20	0,999	8,4

O modelo de pseudo-segunda-ordem ajustou-se melhor aos dados cinéticos, assim como para os materiais estudados nos trabalhos apresentados na Tabela 3.2, concluindo-se que esse modelo descreve bem a cinética de adsorção de P por nanomateriais.

Na análise da cinética por meio do modelo de pseudo-segunda-ordem, os parâmetros  $R_w$  (fator de aproximação de equilíbrio) e  $K_2q_e$  (taxa de segunda ordem) fornecem informações significantes para a caracterização das curvas cinéticas. O parâmetro  $R_w$  é calculado pela Equação (5.5).

$$R_w = \frac{1}{1 + K_2q_e t_{ref}} \quad \text{Equação (5.5)}$$

Onde:

$t_{ref}$ : tempo mais longo de operação dos experimentos cinéticos (180 min).

Segundo Wu *et al.* (2009), valores de  $R_w$  que se encontram dentro da faixa de 0,01 à 0,1 caracterizam curvas cinéticas com boa aproximação ao equilíbrio. Em relação à performance cinética dos nanoadsorventes, o maior valor de  $K_2q_e$  apresentado por PACoM indica um melhor desempenho em relação à PACo. Esse resultado pode ser explicado analisando a diferença de tamanho existente entre os nanoadsorventes. PACoM é constituído de nanopartículas de menor tamanho que apresentam maior superfície disponível para a adsorção e, conseqüentemente, maiores valores de  $K_2$  e  $q_e$ , o que gera um maior valor de constante taxa de segunda ordem. Na Tabela 5.4, os valores de  $K_2q_e$  obtidos para os nanoadsorventes estudados são comparados com outros materiais similares utilizados para a remoção de P.

Tabela 5.4 – Comparação da taxa de segunda ordem

<b>Nanopartículas magnéticas</b>	<b>K<sub>2</sub>q<sub>e</sub></b>	<b>Referência</b>
<b>PACoM</b>	0,34	Este estudo
<b>PACo</b>	0,20	Este estudo
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	5,38	Tu <i>et al.</i> (2015)
<b>Hidróxido de ZnFeZr@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub></b>	6,19	Drenkova-Tuhtan <i>et al.</i> (2017)
<b>Óxido trimetálico de Fe-Al-Mn</b>	0,07	Lu <i>et al.</i> (2013)
<b>CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	0,15	Tu e You (2014)

A partir dos valores apresentados na Tabela 5.4, observa-se que os materiais estudados por Tu *et al.* (2015) e Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017) apresentaram melhores performances em relação à cinética em comparação à PACoM e PACo. Entretanto, é importante salientar que as nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) utilizadas por Tu *et al.* (2015) sofrem facilmente oxidação na presença de oxigênio e isso pode ser um problema para sua aplicação. Em relação ao material utilizado por Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017), observa-se que o material possui uma estrutura bem complexa que pode onerar o processo de síntese. Em relação aos outros materiais apresentados na Tabela 5.4, PACoM e PACo apresentaram melhores resultados.

Além da análise dos dados cinéticos baseado em modelos com fundamentação na cinética das reações químicas, o modelo de difusão intrapartícula foi utilizado para descrever mais detalhadamente o mecanismo de remoção de P pelos nanoadsorventes.

A partir das Figuras 5.18 e 5.19, observa-se que tanto a difusão intrapartícula quanto a difusão na camada limite são etapas significantes para a cinética do processo, visto que duas retas com inclinações distintas foram obtidas. No caso dos resultados apresentados, a determinação da etapa limitante depende da aplicação do modelo de Boyt (Figuras 5.20 e 5.21).

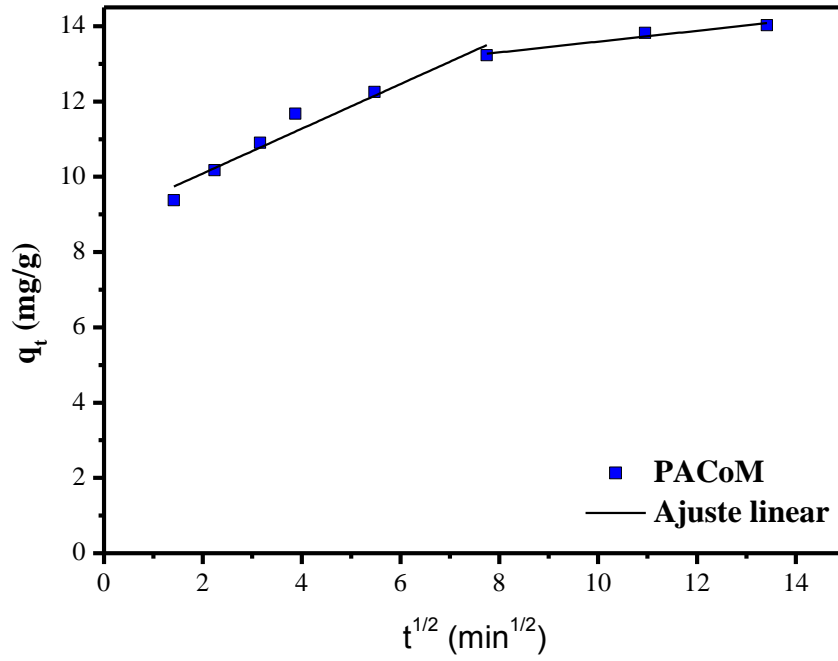


Figura 5.18 – Gráfico  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  para análise intrapartícula de PACoM

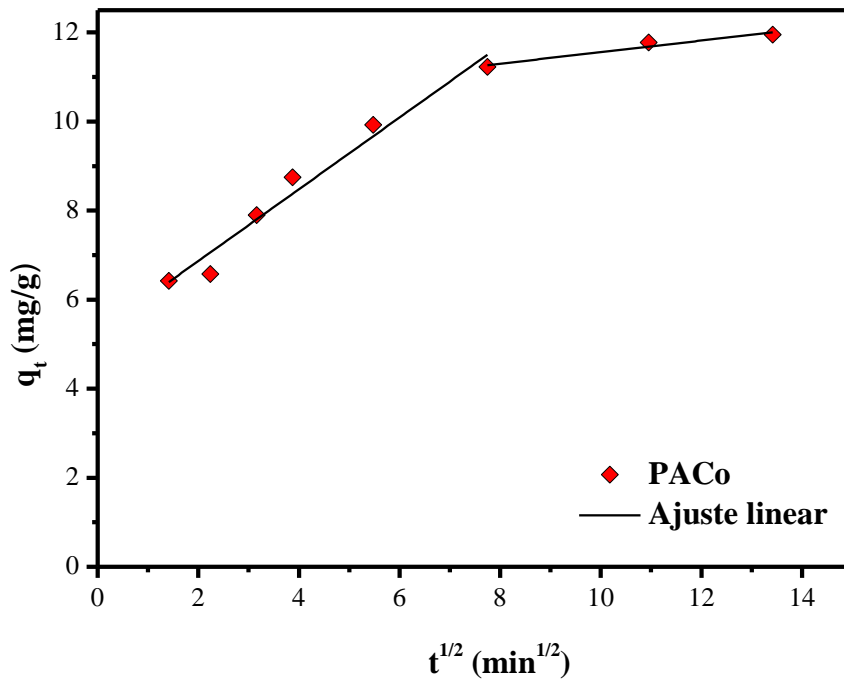


Figura 5.19 – Gráfico  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  para análise intrapartícula de PACo

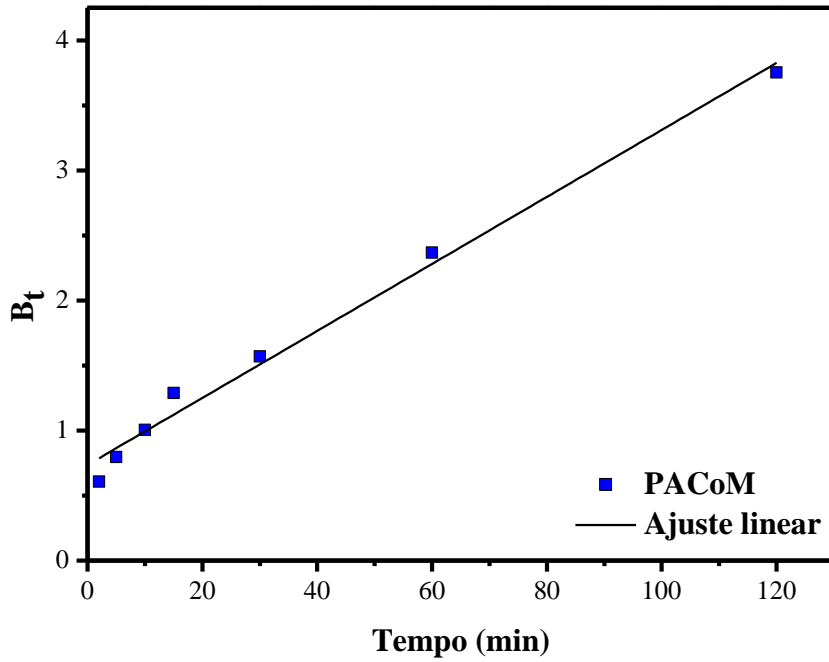


Figura 5.20 – Gráfico  $B_t$  versus Tempo de PACoM

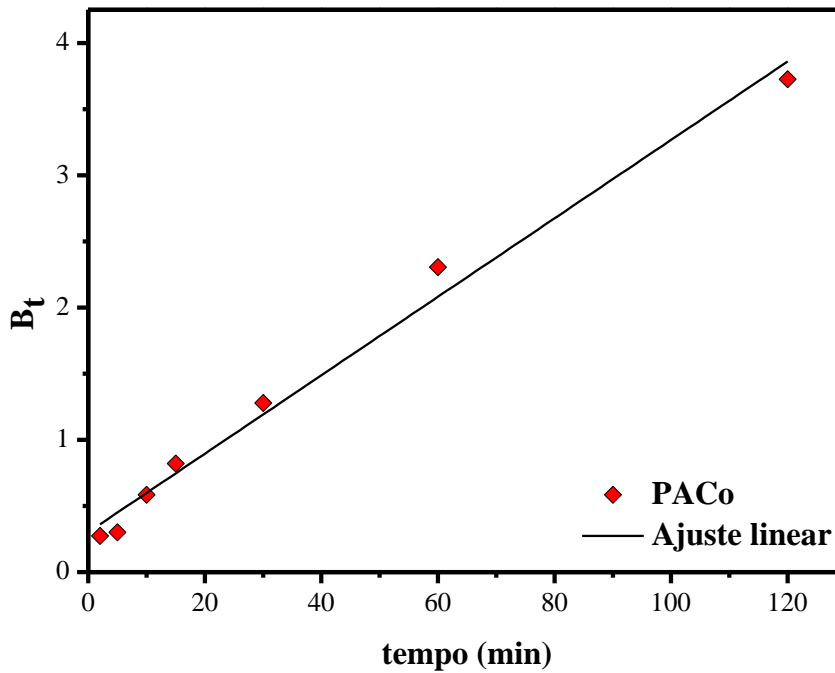


Figura 5.21 – Gráfico  $B_t$  versus Tempo de PACo

A partir dos gráficos de  $B_t$  versus  $t$ , conclui-se que a etapa limitante do processo é a difusão pela camada limite, pois, apesar da existência de uma reta, a mesma não passa pela origem. Vale ressaltar que a determinação da etapa limitante do processo de adsorção

tem suma importância no dimensionamento de unidades de operação e no desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevem o processo. Dessa forma, a análise de cinética contribuirá na implementação de uma futura análise técnica e econômica do processo de remoção de P a partir dos nanoadsorventes estudados preliminarmente no presente trabalho.

### 5.2.3 – Isotermas de adsorção

Nas Figuras 5.22 e 5.23, o ajuste das isotermas de adsorção à 25 °C aos modelos de Langmuir e Freundlich para PACoM e PACo é apresentado, respectivamente. Assim como na análise da cinética de adsorção, os parâmetros  $R^2$  e MAPE foram empregados para determinação do melhor modelo de equilíbrio para representação dos dados. Nas Tabelas 5.5 e 5.6, os parâmetros de equilíbrio são apresentados.

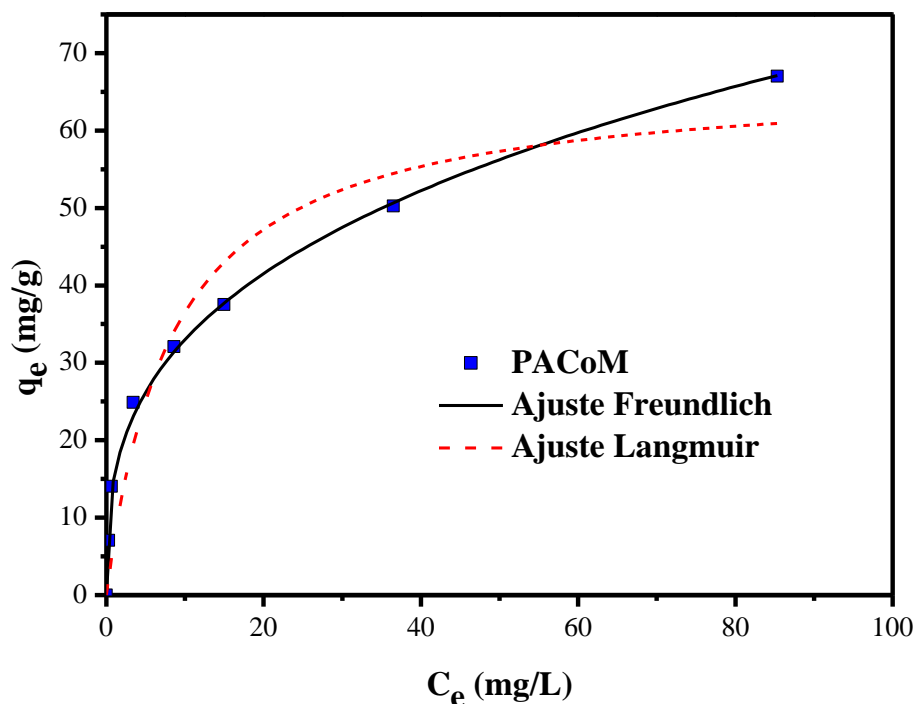


Figura 5.22 – Ajuste de dados aos modelos de equilíbrio para PACoM

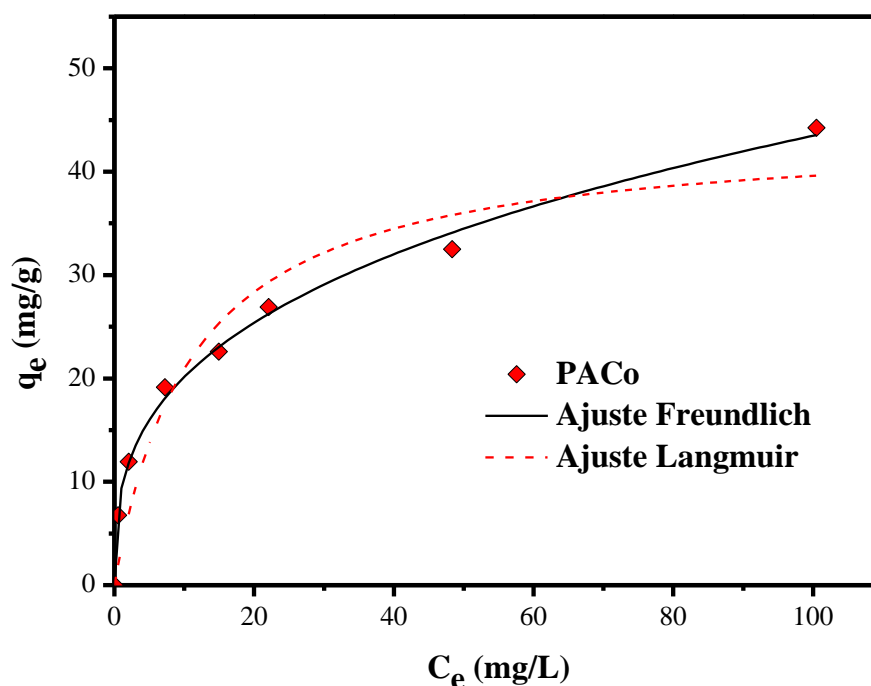


Figura 5.23 – Ajuste de dados aos modelos de equilíbrio para PACo

Tabela 5.5 – Dados de equilíbrio para o modelo de Langmuir

Amostra	$K_l$ (L mg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	MAPE (%)
PaCoM	0,12	66,8	0,926	26,9
PaCo	0,09	43,9	0,921	23,6

Tabela 5.6 – Dados de equilíbrio para o modelo de Freundlich

Amostra	$K_f$ (mg <sup>1-1/n</sup> g <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> )	n	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	MAPE (%)
PACoM	15,39	3,01	71,2	0,994	7,6
PACo	9,32	2,99	46,9	0,995	3,6

O modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados de equilíbrio para os dois nanoadsorventes. Esse resultado indica que multicamadas de P são formadas e que a superfície do nanoadsorvente é heterogênea em termos de energia dos sítios ativos. Esse modelo tem sido utilizado para descrever a adsorção de P por outros nanoadsorventes

apresentados na Tabela 3.2. (Drenkova-Tuhtan *et al.*, 2017; Moharami e Jalali, 2014; Lu *et al.*, 2013).

A formação de multicamadas indica que fisissorção ocorre no processo. A adsorção em multicamadas pode ser explicada pelo modelo da dupla camada elétrica em partículas coloidais em meio líquido. No pH ajustado para os experimentos de equilíbrio (pH = 2), a superfície do nanoadsorvente se encontra positivamente carregada e induz um campo eletroestático que atrai os íons fosfatos, os quais estão negativamente carregados em sua maioria. A quantidade de íons fosfato adsorvida vai diminuindo afastando-se da superfície do adsorvente, visto que com o aumento da distância ocorre a redução da intensidade do campo eletroestático induzido pelo material. A formação da multicamada continuará acontecendo até a distância que a energia térmica dos íons fosfatos se torne maior que a interação eletroestática existente entre os íons e a superfície do nanoadsorvente.

A estimativa da capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max}$ ) necessita de experimentos adicionais de equilíbrio, nos quais a concentração inicial de P permanece constante e varia-se a dosagem de nanopartículas. As Figuras 5.24 e 5.25 mostram os resultados do ajuste do modelo de Freundlich aos ensaios de equilíbrio.



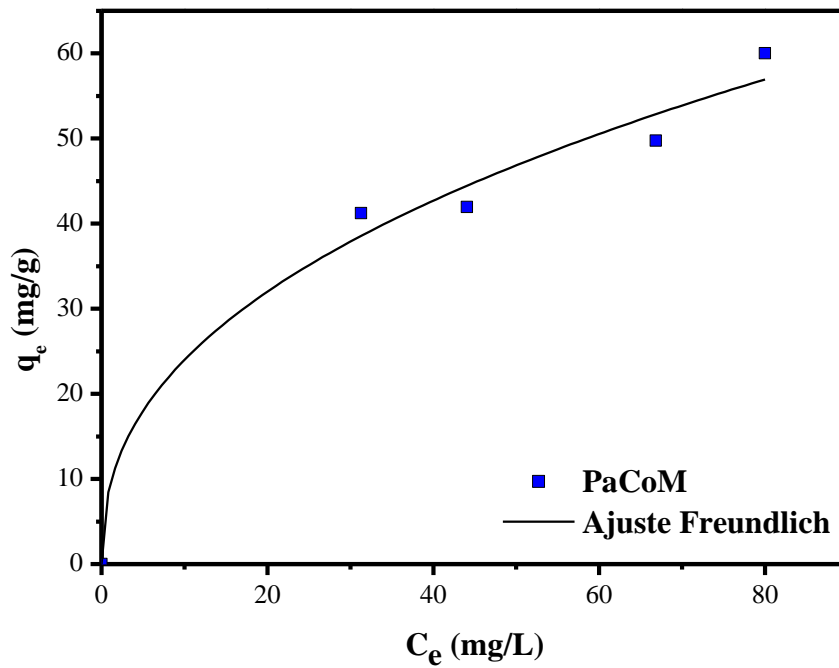


Figura 5.24 – Ajuste de dados ao modelo de equilíbrio de Freundlich para PaCoM

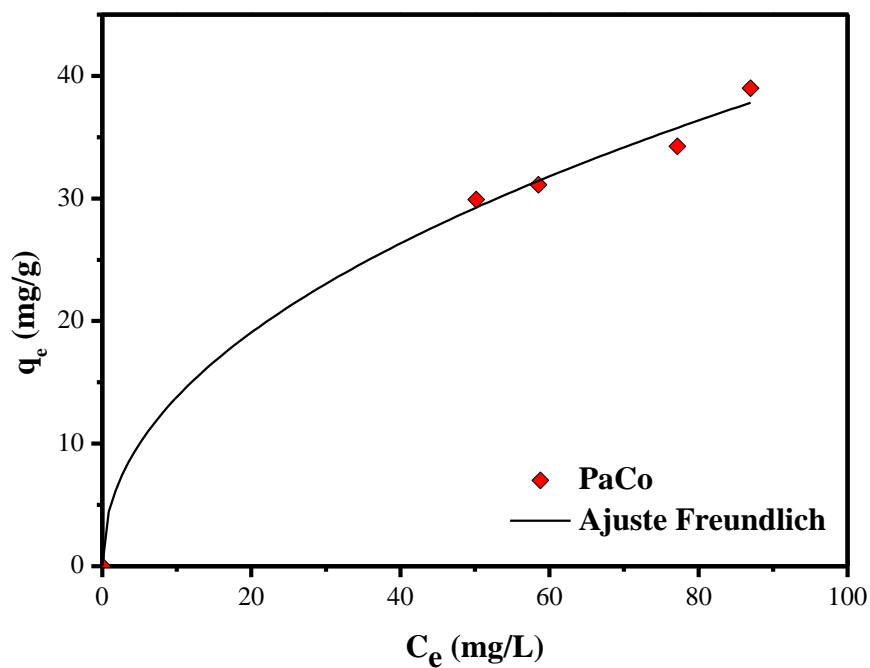


Figura 5.25 – Ajuste de dados ao modelo de equilíbrio de Freundlich para PaCo

Na Tabela 5.7, encontram-se os dados de equilíbrio obtidos do ajuste do modelo de Freundlich.

Tabela 5.7 – Dados de equilíbrio - Freundlich

Amostra	$K_f$ ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ )	n	$R^2$
PACoM	9,21	2,41	0,979
PACo	4,72	2,15	0,994

Utilizando a Equação (5.6), baseada no formalismo de Halsey (Halsey, 1952), calculou-se os valores de  $q_{\text{máx}}$  apresentados na Tabela 5.6. Comparando os valores de  $q_{\text{máx}}$  obtidos nesse trabalho com outros nanoadsorventes magnéticos utilizados na remoção de P (Tabela 5.8), conclui-se que o material estudado apresenta uma boa performance.

$$q_{\text{max}} = \lim_{C_e \rightarrow C_0} K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação (5.6)}$$

Tabela 5.8 – Capacidade máxima nanoadsorventes

Nanopartículas magnéticas	$q_{\text{máx}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Referência
PACoM	71,2	Este estudo
PACo	46,9	Este estudo
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	1,8	Moharami <i>et al.</i> (2015)
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	11,6	Tu e You (2014)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{ZrO}_2$	39,1	Sarkar <i>et al.</i> (2010)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-FeOOH}$	5,03	Yoon <i>et al.</i> (2014)

#### 5.2.4 – Análise termodinâmica

O cálculo dos parâmetros termodinâmicos depende da realização de experimentos de equilíbrio em diferentes temperaturas. Nas Figuras 5.26 e 5.27, se encontram as isotermas de adsorção nas temperaturas de 25 °C, 40 °C e 50 °C para PACoM e PACo, respectivamente.

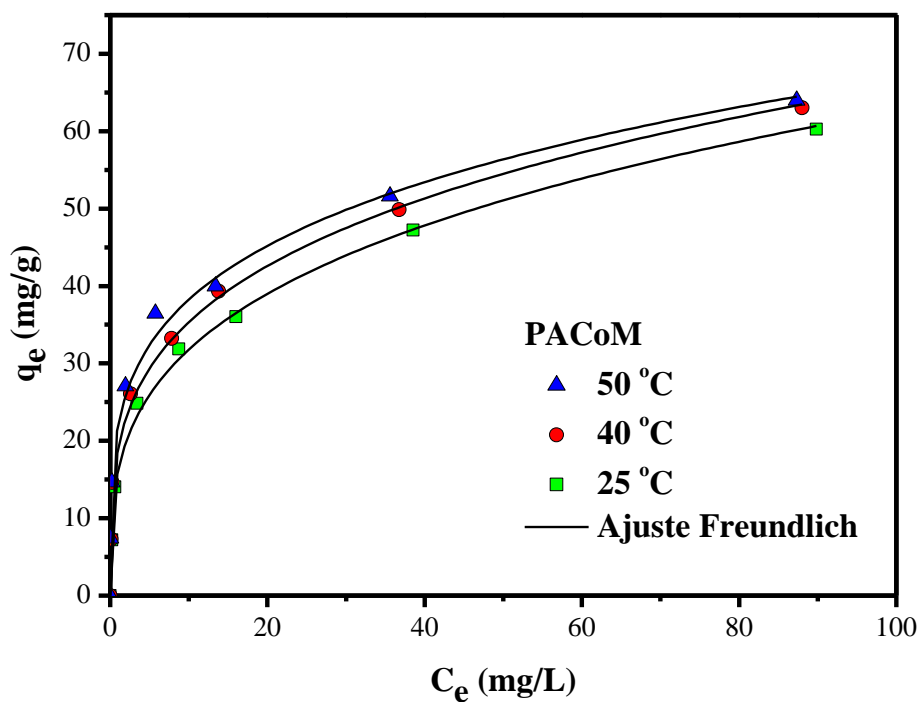


Figura 5.26 – Isothermas de adsorção para PACoM

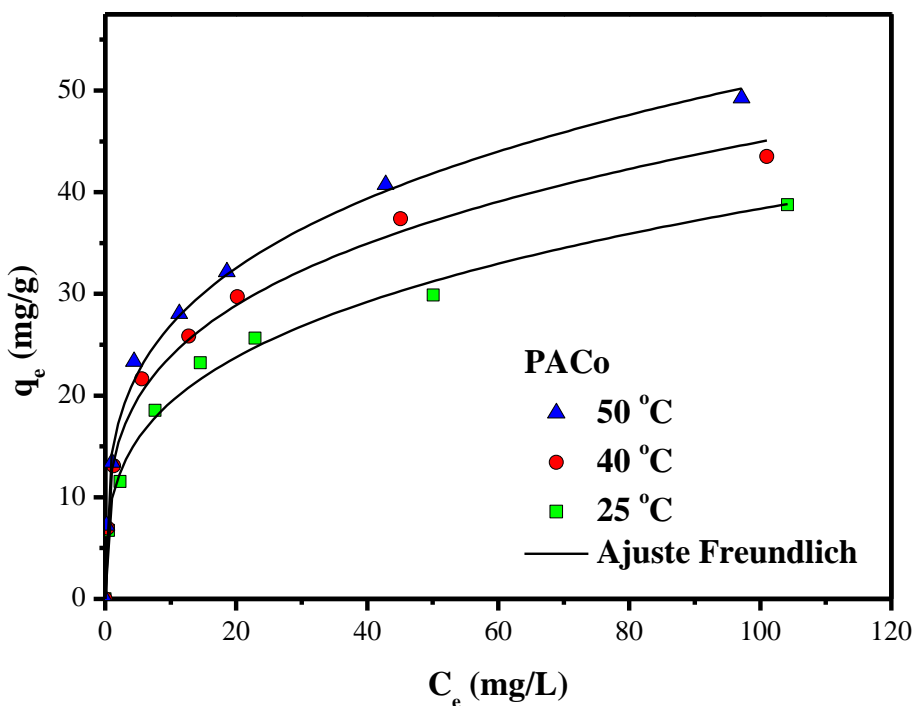


Figura 5.27 – Isothermas de adsorção para PACo

Os dados de equilíbrio das Figuras 5.26 e 5.27 foram ajustados ao modelo de Freundlich. Os parâmetros termodinâmicos foram calculados levando em consideração a discussão

apresentada no item 3.2.5 do presente trabalho. A Figura 5.28 mostra o gráfico de van't Hoff, do qual obtém-se  $\Delta H^\circ$  a partir da inclinação do ajuste linear e a  $\Delta S^\circ$  a partir da interseção da reta.

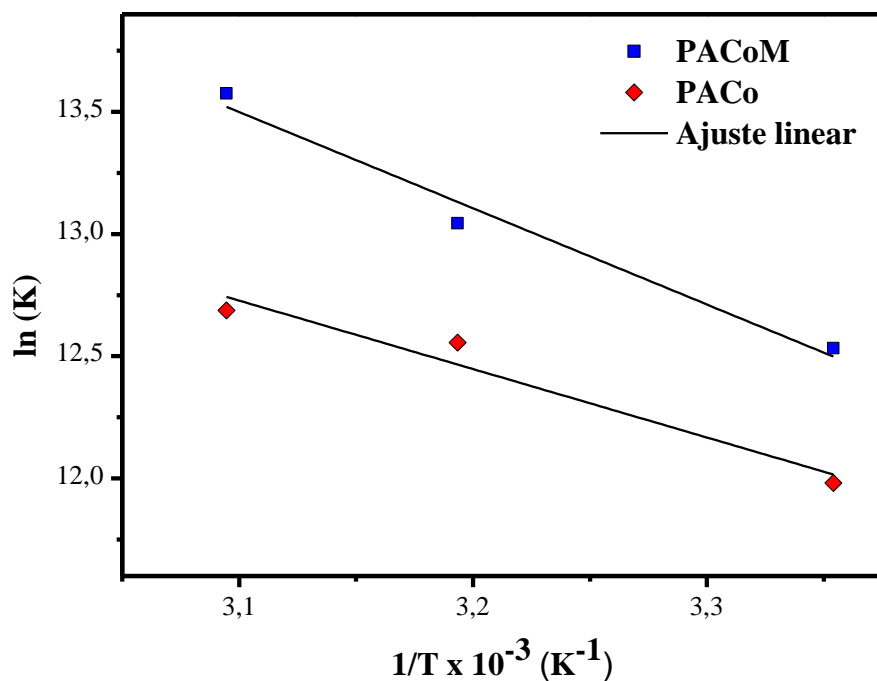


Figura 5.28 – Gráfico de van't Hoff para os dois nanoadsorventes

Na Tabela 5.9, os parâmetros termodinâmicos obtidos nas diferentes temperaturas para ambos os nanoadsorventes são apresentados.

Tabela 5.9 – Parâmetros termodinâmicos

Amostra	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)
PACoM	298,15	-31,1	32,7	213,7
	313,15	-33,9		
	323,15	-36,5		
PACo	298,15	-29,7	23,2	177,9
	313,15	-32,7		
	323,15	-34,1		

Em todas as temperaturas, para as duas amostras de nanoadsorventes,  $\Delta G^\circ$  apresentou valores negativos, o que indica que o processo de adsorção de P é espontâneo. Para efeitos de comparação, o mesmo resultado foi obtido para todos os estudos de parâmetros termodinâmicos apresentados na Tabela 3.2. Analisando somente a questão energética de um processo, a espontaneidade é uma característica desejável, visto que não será necessário a adição de energia ao sistema para que o processo ocorra a uma dada condição. Além disso, para os nanoadsorventes analisados, quanto maior a temperatura, maior o módulo de  $\Delta G^\circ$ , o que sugere que o processo é mais favorável em altas temperaturas.

Os valores positivos de  $\Delta H^\circ$  indicam que o processo é endotérmico para os dois nanoadsorventes. O mesmo resultado foi apresentado pelas diferentes nanopartículas empregadas para a remoção de P discutidas na Tabela 3.2. O esperado era que houvesse liberação de energia (processo exotérmico) devido à perda de energia dos íons que se encontravam dispersos em solução e passaram a ficar retidos na superfície do adsorvente. Entretanto, um resultado contrário foi obtido, o qual pode ser explicado por meio de análise de todas as etapas envolvidas no processo de adsorção. Em soluções aquosas, os íons fosfatos precisam absorver energia para perder a sua camada de hidratação para serem adsorvidos na superfície do nanoadsorvente. O resultado de  $\Delta H^\circ > 0$  sugere que a energia consumida nessa primeira etapa é maior do que a energia liberada devido à ligação dos íons à superfície do material (Campos *et al.*, 2019b).

Em relação à magnitude de  $\Delta H^\circ$ , a fisissorção apresenta valores menores do que 20 kJ/mol, enquanto o  $\Delta H^\circ$  para quimissorção se encontra dentro da faixa de 80 à 200 kJ/mol (Anastopoulos and Kyzas, 2016). Os valores obtidos de  $\Delta H^\circ$  para a remoção de P pelos nanoadsorventes se encontram em uma faixa intermediária entre a fisissorção e a quimissorção. Esse resultado sugere que os dois processos ocorrem no processo de adsorção.

Os valores positivos de  $\Delta S^\circ$  apontam para um aumento da desordem na interface sólido/solução devido à adsorção de P. Esse resultado pode ser explicado pelo ganho extra de entropia translacional pelas moléculas de água que antes estavam aderidas à superfície do nanoadsorvente (Nassar, 2010).

Em termos de dimensionamento e operação, os resultados obtidos podem fornecer informações importantes quanto à influência da temperatura na adsorção de P, subsidiando uma futura análise do balanço energético do processo.

### 5.2.5 – Efeito de íons coexistentes

A influência da presença de íons comumente encontrados em águas residuárias na remoção de P por PACoM e PACo é apresentada nas Figuras 5.29 e 5.30, respectivamente.

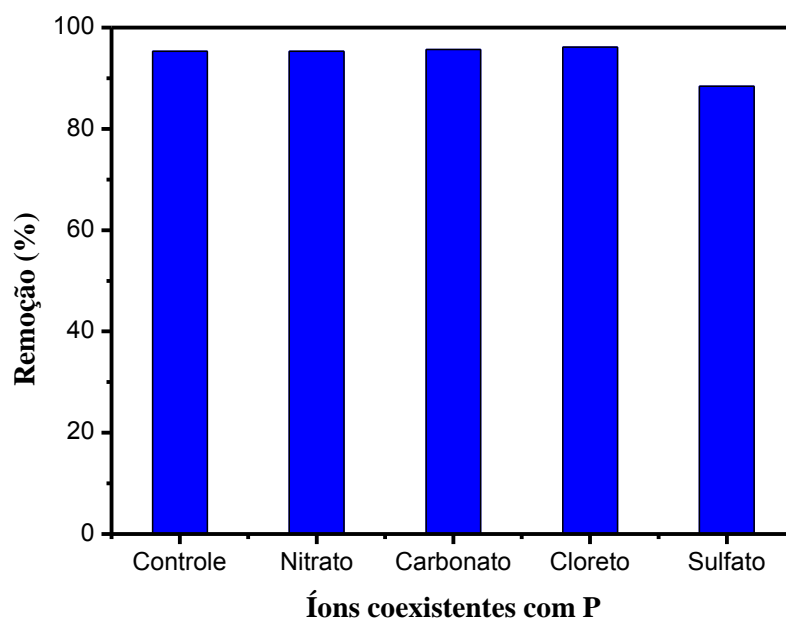


Figura 5.29 – Influência da presença de íons coexistentes na remoção de P por PACoM

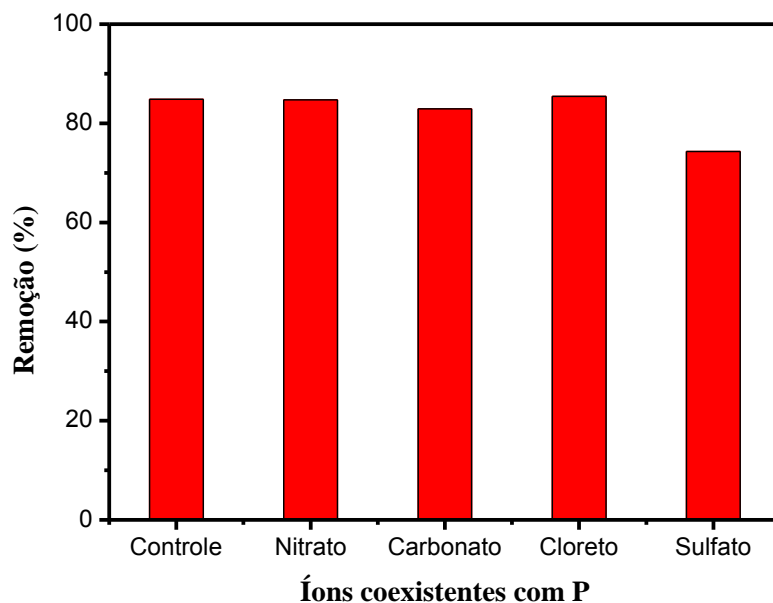


Figura 5.30 – Influência da presença de íons coexistentes na remoção de P por PACo

Avaliando-se os dados, verifica-se que o único íon que interfere consideravelmente na remoção de P é o sulfato, com uma redução em porcentagem de remoção de 7,3% para PACoM e de 12,4% para PACo. A interferência do sulfato na remoção de um íon alvo pelos nanoadsorventes empregados no presente trabalho também foi constatada por Campos *et al.* (2019b), os quais observaram uma redução de 11,0% ocorreu na remoção de cromo devido a presença de sulfato em concentração equimolar com o íon alvo.

É importante salientar que a proposta inicial do trabalho é subsidiar informações preliminares para uma futura análise da aplicação dos nanoadsorventes para a remoção e recuperação de P de águas residuárias em escala real. Dessa forma, a análise da influência de íons coexistentes é de suma importância para a determinação da viabilidade dessa tecnologia para o tratamento de diferentes tipos de água residuárias ou para a indicação em que parte de um processo de tratamento os nanoadsorventes poderiam ser utilizados.

### 5.2.6 – Ensaio com efluente da ETE Brasília Norte

O efluente secundário obtido da ETE Brasília Norte foi caracterizado em relação ao P reativo, pH e matéria orgânica (demanda química de oxigênio - DQO) (Tabela 5.10).

Tabela 5.10 – Dados de efluente secundário da ETE Brasília Norte

<b>Caracterização Efluente Secundário</b>	
<b>P reativo (mg/L)</b>	0,85
<b>pH</b>	7,5
<b>Matéria orgânica (DQO) (mg/L)</b>	37

Os resultados obtidos dos experimentos de adsorção com amostra de efluente secundário da ETE Brasília Norte são apresentados na Figura 5.31. Vale salientar que nessas análises optou-se pelo não ajuste do pH das amostras, a fim de se simular uma situação na qual não se teria à adição de reagentes químicos para controle desse parâmetro. Além disso, adicionou-se fosfato na solução para aumentar a concentração de P para 10 mg/L.

Analisando os dados da Figura 5.31, verifica-se que, mesmo sem ajuste do pH, o material apresenta grande potencial para aplicação em amostras reais de efluente de ETE. Uma estratégia que pode ser empregada para compensar o efeito do pH no processo é o aumento da dosagem do nanoadsorvente. Nos ensaios com amostra real, dobrou-se a quantidade de nanomaterial e um aumento considerável foi obtido tanto para PACoM quanto para PACo. Apesar de uma maior dosagem fornecer maiores percentuais de remoção, deve-se levar em consideração o custo referente à adição de mais adsorvente ao processo.



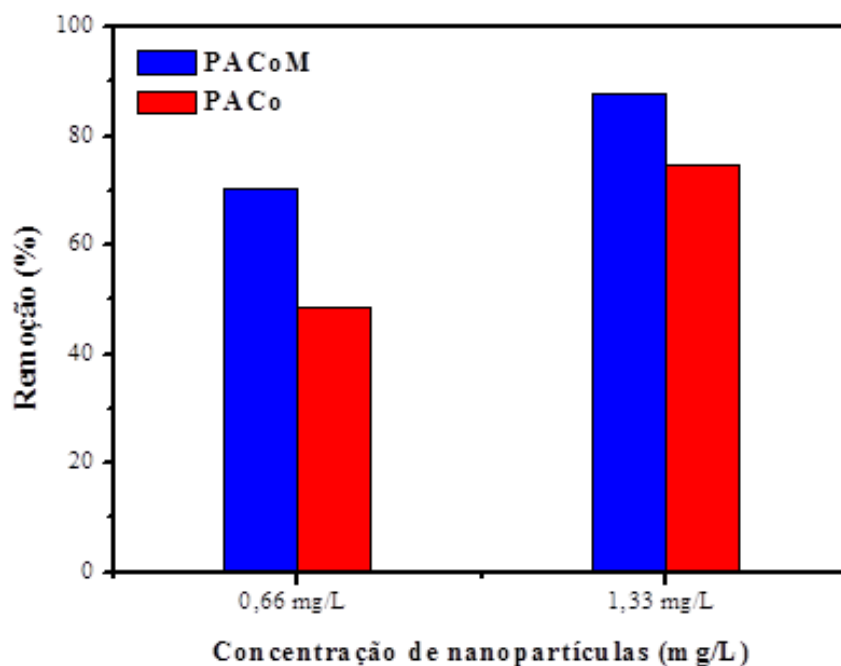


Figura 5.31 – Remoção de P em amostra real

É importante salientar que estes ensaios correspondem a uma análise preliminar quanto ao emprego dos nanoadsorventes core-shell em amostras de efluentes reais, e ensaios comparativos com amostra de solução aquosa de fosfato, mantendo-se as mesmas condições operacionais, se fazem necessários para avaliação das possíveis interferências de amostras reais na adsorção de P.

Os dados obtidos das análises com solução aquosa de fosfato foram interpolados de forma a realizar uma análise preliminar da ação de interferentes presentes na amostra de efluente secundário no processo de adsorção (Figura 5.32).

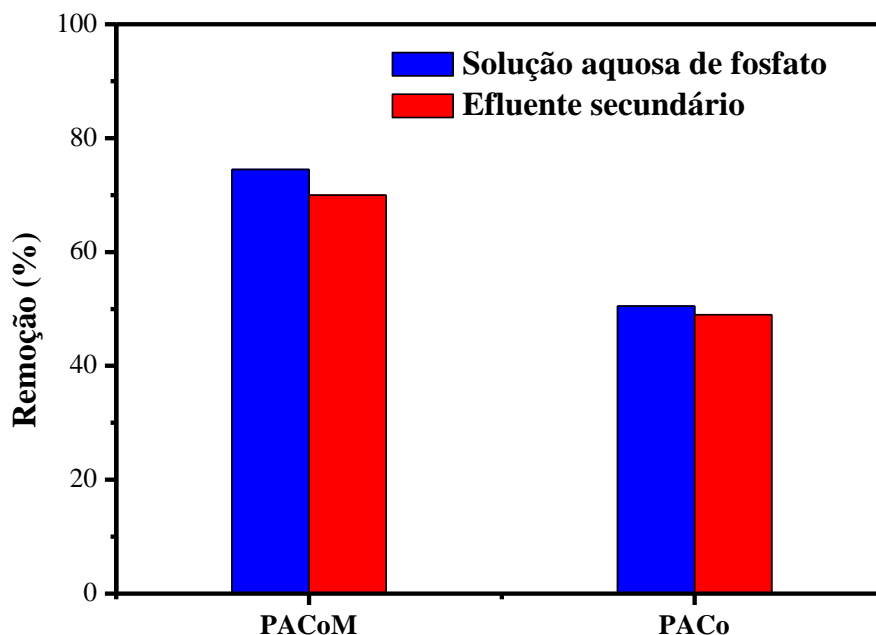


Figura 5.32 – Comparação amostra de efluente secundário com solução aquosa de fosfato

Uma pequena redução na capacidade de remover P de 6,0% para PACoM e de 3,0% para PACo foi observada a partir da comparação entre os testes de adsorção em solução aquosa de fosfato e os de efluente secundário para a condição de pH = 7,5. Dessa forma, os nanoadsorventes apresentam uma ótima seletividade para com o P mesmo na presença de vários possíveis interferentes, como a matéria orgânica. Inferindo-se que o material apresenta um grande potencial para ser aplicado em amostras reais.

Em termos de alcance de valores mais altos de porcentagem de remoção, a otimização do processo se faz necessária. Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017) obtiveram remoções de 99,9% de P para uma amostra de efluente secundário, utilizando nanopartículas de hidróxido de ZnFeZr@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, evidenciando o potencial de polimento da tecnologia estudada pelos autores. Entretanto, a dosagem empregada por Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017) é doze vezes mais alta que a utilizada no presente trabalho. Dessa forma, pode-se variar as condições operacionais de forma a se alcançar um determinado objetivo.

### 5.2.7 – Estudos de recuperação das nanopartículas

Nas Figuras 5.33 e 5.34, a remoção de P pelos nanoadsorventes recuperados é comparada à capacidade de remoção das nanopartículas virgens. A partir dos resultados obtidos,

verifica-se que, após uma lavagem, os nanoadsorventes estão recuperados e podem ser reutilizados apresentando aproximadamente a mesma capacidade de remoção de P que o material virgem. Esse resultado é importante para análise da sustentabilidade do processo, visto que os nanoadsorventes podem ser reutilizados e, conseqüentemente, não será necessário adicionar sempre novas nanopartículas ao processo, o que reduz gastos referentes à síntese desse material. Além disso, o resultado sugere que a tecnologia de adsorção das nanopartículas magnéticas tem potencial na recuperação de P a partir de águas residuárias, visto que uma solução rica nesse elemento pode ser obtida a partir da solução de lavagem.

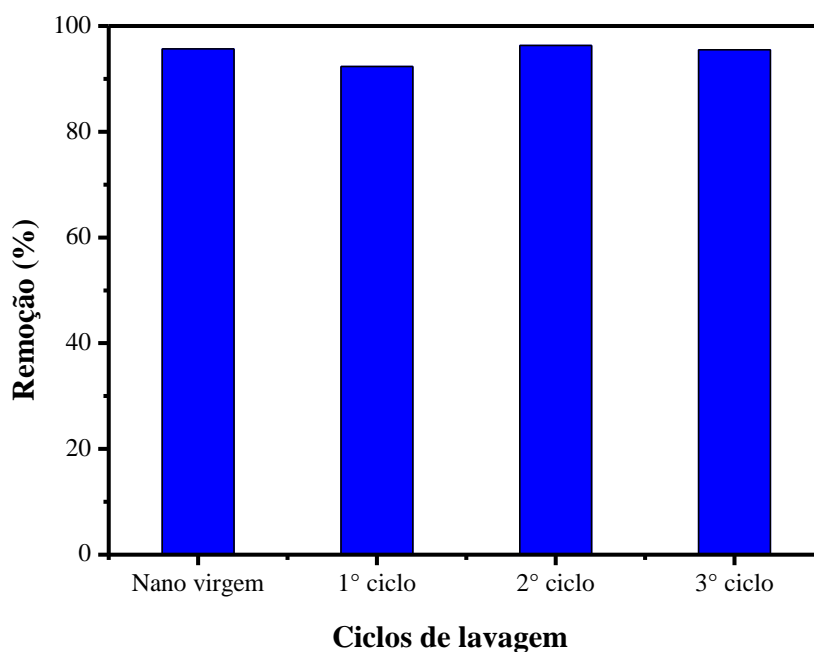


Figura 5.33 – Ensaio de reuso das nanopartículas - PACoM

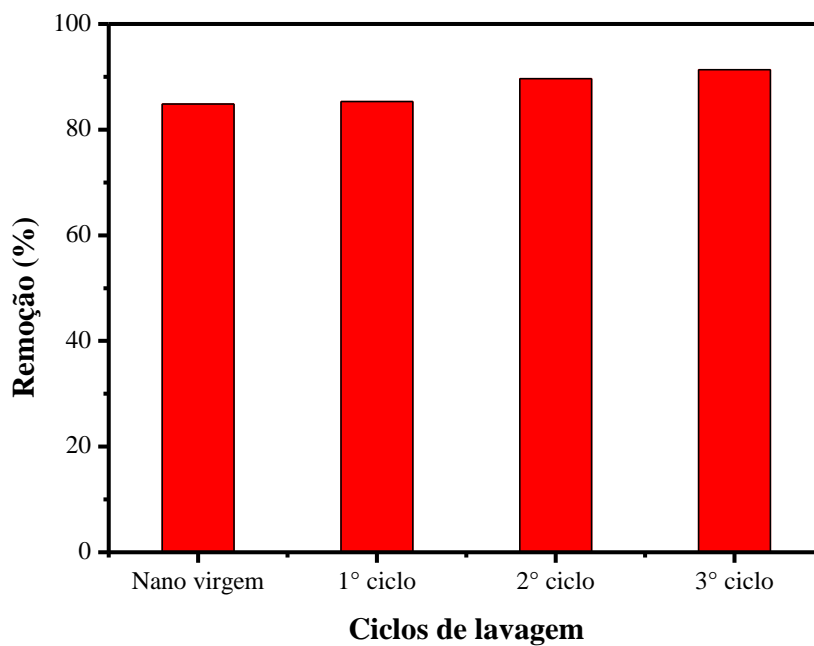


Figura 5.34 – Ensaio de reuso das nanopartículas – PACo

Em relação à influência de vários ciclos de lavagem na performance dos nanoadsorventes, a capacidade de adsorção manteve-se praticamente constante após três ciclos para ambos os nanoadsorventes. Esses resultados sugerem que o material é estável nas condições bastante alcalinas utilizadas nos testes de dessorção.

## 6 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados observados nesta pesquisa conclui-se que:

- Os nanoadsorventes apresentaram boa capacidade de remoção de P tanto para soluções aquosas de fosfato quanto para efluentes de ETE, sob as condições avaliadas.
- A síntese sob as condições empregadas resultou na obtenção de nanoadsorventes com características morfológicas e magnéticas esperadas.
- O pH do meio influencia fortemente na remoção de P para ambos os nanoadsorventes. Quanto mais ácido o meio for, maior será a remoção de P, visto que, nessa condição, as interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente são favorecidas.
- A partir dos dados de cinética, concluiu-se que o equilíbrio foi alcançado dentro de 2 horas para ambas os nanoadsorventes. Apesar de o tempo de equilíbrio ser relativamente longo, vale ressaltar que altos valores de remoção foram obtidos nos primeiros trinta minutos de adsorção. Esse resultado sugere uma forte interação entre o adsorvente e o adsorvato.
- O modelo de pseudo-segunda-ordem apresentou o melhor ajuste aos dados cinéticos, indicando que quimissorção ocorre no processo. A análise intrapartícula sugere que a difusão pela camada limite é a etapa limitante do processo.
- O modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste para os dados de equilíbrio, indicando a ocorrência de fisissorção no processo.
- A capacidade máxima de adsorção dos nanoadsorventes apresentou valores maiores ou semelhantes ( $PACoM = 71,2 \text{ mg/g}$  e  $PACo = 46,9 \text{ mg/g}$ ) a outros nanoadsorventes empregados na remoção de P.
- A análise termodinâmica indicou que o processo é espontâneo, endotérmico e que ocorre um aumento da desordem na interface sólido/solução.
- Dentre os íons comumente encontrado em águas residuárias, o sulfato foi o que apresentou maior interferência na remoção de P.
- Em todas as análises de adsorção realizadas, o diâmetro médio das nanopartículas interferiu consideravelmente nos resultados, com redução na capacidade de adsorção para o nanoadsorvente composto de nanopartículas maiores.

- A diferença de matrizes não afetou de forma considerável a adsorção de P, demonstrando o potencial de aplicação dos nanoadsorventes para amostras reais de efluentes.
- O material pode ser reutilizado após lavagem com solução básica, característica que contribui na sustentabilidade da tecnologia.

## **7 – RECOMENDAÇÕES FUTURAS**

Abaixo segue uma lista de recomendações para futura implementação.

- Realização de ensaios adicionais com amostra real de efluente para se avaliar em detalhes quais constituintes presentes interferem no processo de remoção de P pelos nanoadsorventes estudados.
- Avaliar detalhadamente a capacidade de reuso do material, realizando ciclos sucessivos de adsorção e dessorção de P.
- Otimizar os experimentos em escala de bancada para obter dados quanto a viabilidade técnica e econômica da tecnologia.
- Verificar o potencial de recuperação de P pelos nanoadsorventes bimagnéticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeelbi, T., Bezbaruah, A. (2012). “Aqueous phosphate removal using nanoscale zero-valent iron”. *Journal Of Nanoparticle Research*, **14** (7), 1-14.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21 ed., Washington-USA, 2005.
- Anastopoulos, I. e Kyzas, G. Z. (2016) “Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?”. *Journal of Molecular Liquids*, **218**, 174–185
- Azizian, S. (2004). “Kinetic models of sorption: a theoretical analysis”. *Journal Of Colloid And Interface Science*, **276** (1), 47-52.
- Barnett, J.W., Kerridge, G.J. and Russell, J.M. (1994). “Effluent treatment systems in the dairy industry”. *Australasian Biotech.*, **4**, 26–30.
- Bialkowski, S. *Triprotic Acid Titration with Strong Base*. 2004. Disponível em: <<http://ion.chem.usu.edu/~sbialkow/Classes/3600/alpha/alpha2.html>>. Acesso em: 18 out. 2018.
- Bickers, P. O., Bhamidimarri, R., Shepherd, J., Russell, J. (2003). “Biological phosphorus removal form a phosphorus-rich dairy processing wastewater”. *Water Science and Technology*, **48** (8), 43-51.
- Borggaard, O. K., Raben-Lange, B., Gimsing, A. L., Strobel, B. W. (2005). “Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides”. *Geoderma*, **127**, 270-279.
- Campos, A. F. C., Michels-Brito, P. H., Silva, F. G., Gomes, R. C., Gomide, G., Depeyrot, J. (2019a). “Removal of direct yellow 12 from water using CTAB-coated core-shell bimagnetic nanoadsorbents”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **7**, 1-11.
- Campos, A. F. C., Oliveira, H. A. L., Silva, F. N., Silva, F. G., Coppola, P., Aquino, R., Mezzi, A. (2019b). “Core-shell bimagnetic nanoadsorbents for hexavalent chromium removal from aqueous solution”. *Journal of Hazardous Materials*, **362**, 82-91.



- Campos, A. F., Aquino, R., Tourinho, F. A., Paula, F. L., Depeyrot, J. (2013). “Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids”. *The European Physical Journal*, **36** (4), 1-11.
- Cheung WH, Szeto YS, McKay G (2007) Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan,. *Bioresources Technology*, **98**, 2897–2904
- Childers, D. L., Corman, J., Edwards, M., Elser, J. J. (2011) Sustainability Challenges of Phosphorus and Food: Solutions from Closing the Human Phosphorus Cycle. *BioScience*, **61**, 117-124.
- COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL (Caesb) (2014). Sinopse do Sistema de Esgotamento Sanitário do Distrito Federal. Brasília.
- CONAMA. (2011). Portaria nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, 2011.
- COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (1991). Council Directive of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment (91/271/EEC). *Official Journal of the European Communities*, No. L 135/40.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G. (2012). *Water Treatment : Principles and Design*, MWH, ProQuest Ebook Central.
- Dick, C. (1998). *Industrial dairy wastewater treatment by sequencing batch reactor technology*. Dissertação de mestrado. Massey University, Nova Zelândia.
- Drenkova-Tuhtan, A., Schneider, M., Franzreb, M., Meyer, C., Gellermann, C., Sextl, G., Mandel, K. e Steinmetz, H. (2017). “Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> particles with magnetic harvesting”. *Water Research*, **109**, 77-87.
- Faria, R. G. (2014). *Síntese hidrotérmica de nanopartículas de ferrita de bário*. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Ciência de Materiais, Universidade de Brasília, 103p.

- Feng, L., Cao, M., Ma, X., Zhu, Y., Hu, C. (2012) Superparamagnetic high-surface-area Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of Hazardous Materials*, **217-218**, 439-446.
- Halsey, G. D. (1952). “The Role of Surface Heterogeneity in Adsorption”. *Advances in Catalysis*, **4**, 259–269.
- Hu, J., Lo, I. M.C., Chen, G. (2007). “Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr (VI) removal”. *Separation and Purification Technology*, **56** (3), 249-256.
- Liu, Y. (2009). “Is the free energy change of adsorption correctly calculated?”. *Journal of Chemical and Engineering*, **54** (7), 1981-1985.
- Lǔ, J., Liu, H., Liu, R., Zhao, X., Sun, L., Qu, J. (2013). “Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe-Al-Mn trimetal oxide adsorbent”. *Powder Technology*, **233**, 146-154.
- Lǔ, Jianbo et al. Adsorptive removal of phosphate by a nanostructured Fe–Al–Mn trimetal oxide adsorbent. **Powder Technology**, [s.l.], v. 233, p.146-154, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2012.08.024>
- Mamani, J. B. (2009). *Estrutura e Propriedades de Nanopartículas Preparadas via Sol-Gel*, Tese de Doutorado, Departamento de Física Aplicada, Universidade de São Paulo.
- Medeiros, W. C. (2014). *Utilização de parâmetros QuEChERS na comparação de métodos de determinação da densidade superficial de carga estrutural de nanocoloides magnéticos*. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Ciência de Materiais, Universidade de Brasília, 65p.
- Metcalf, L., Eddy, H. P (2015). *Tratamento De Efluentes E Recuperação De Recursos*, Mcgraw Hill, Brasil.
- Moharami, S., Jalali, M. (2014) “Effect of TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles on Phosphorus Removal from Aqueous Solution”. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, **33** (4), 1209-1219.

- Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q., Raulino, G. S. C. (2014). *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Imprensa Universitária, Fortaleza.
- Oliveira, H. A. L. (2016). *Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanoadsorventes Magnéticos Visando à Remoção de Cr(VI) de Águas Residuais*. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Ciências de Materiais, Universidade de Brasília, 66p.
- Parsons, S.A., Smith, J.A. (2008). “Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters”. *Elements*, **4** (2), 109-112.
- Pitakteeratham, N., Hafuka, A., Satoh, H. e Watanabe, Y. (2013). “High efficiency removal of phosphate from water by zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure immobilized on polymer matrix”, *Water Research*, **47**, 3583-3590.
- Piveli, R. P., Kato, M. T. (2005). *Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos*, ABES, São Paulo.
- Rajput, S., Pittman, C. U., Mohan, D. (2016). “Magnetic magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb<sup>2+</sup>) and chromium (Cr<sup>6+</sup>) removal from water.” *Journal of Colloid and Interface Science*. **468**, 334-346.
- Rule, G. (1996). *Modeling and microbiology of a New Zealand dairy industry activated sludge treatment plant*. Dissertação de Mestrado, Massey University, Nova Zelândia.
- Sarkar, A., Biswas, S. K., Pramanik, P. (2010). “Design of a new nanostructure comprising mesoporous ZrO<sub>2</sub> shell and magnetite core (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@mZrO<sub>2</sub>) and study of its phosphate ion separation efficiency”. *Journal Of Materials Chemistry*, **20** (21), 4417-4424.
- Sato, T., Iijima, T., Seki, M., Inagaki, N., (1987). “Magnetic properties of ultrafine ferrite particles”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **65** (2), 252-256.
- Schindler, D. W. (2006). “Recent advances in the understanding and management of eutrophication”. *Limnology and Oceanography*, **51**, 356-363

- Schulz, C. K. (2000). *Remoção biológica de carbono do efluente da parboilização do arroz utilizando reatores EGSB*. Dissertação de mestrado, Mestrado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas.
- Silva, F. N. (2018). *Investigação da Seletividade e da Termodinâmica de Adsorção de Cr(VI) de Águas Residuárias por Nanoadsorventes Magnéticos do Tipo CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Dissertação de Mestrado, Mestrado em Ciências de Materiais, Universidade de Brasília, 93p.
- Su, Y., Cui, H., Li, Q., Gao, S., Shang, J. (2013). “Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles”. *Water Research*, **47** (14), 5018-5026.
- Thommes, M., Kaneko, K., Niemark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. (2015) “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)” *Pure Applied Chemistry*, **87**, 1051-1069.
- Tran, H. N., You, S. J., Chao, H. P. (2016) “Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **4** (3), 2671-2682.
- Tran, H. N., You, S., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H. (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, **120**, 88-116.
- Tu, Y., You, C. (2014) “Phosphorus adsorption onto green synthesized nano-bimetal ferrites: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation”. *Chemical Engineering Journal*, **251**, 285-292.
- Tu, Y., You, C., Chang, C. e Chen, M. (2015). “Application of magnetic nano-particles for phosphorus removal/recovery in aqueous solution”. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **46**, 148-154.
- Verstraete, W., Van de Caveye, P. e Diamantis, V (2009). “Maximum use of resources present in domestic “used water””. *Bioresource Technology*, **100** (23), 5537-5545.

- Viegas, R. M., Campinas, M., Costa, H., Rosa, M. J. (2014) How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes, *Adsorption*, **20**, 737-746.
- Von Sperling, M. (2007). *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*, Iwa Publishing, Londres.
- Wang, X. S., Zhu, L., Lu, H. J. (2011). "Surface chemical properties and adsorption of Cu II on nanoscale magnetite in aqueous solutions". *Desalination*, **276** (1), 154-160.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modelling*, De Gruyter, ProQuest Ebook Central.
- Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Huang, S. C.; Juang, R. S. (2009). **2009** "Characteristics of Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Liquid-Phase Adsorption: A Mini-Review." *Chemical Engineering Journal*, **151** (1-3), 1-9.
- Xu, J., Lu, L. e Tang, Y. (2016). "Phosphate removal using aluminum-doped magnetic nanoparticles". *Desalination and Water Treatment*, **20**, 1-10.
- Yang, K., Yan, L., Yang, Y., Yu, S., Shan, R., Yu, H., Zhu, B., Du, B. (2014). "Adsorptive removal of phosphate by Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms". *Separation And Purification Technology*, **124**, 36-42.
- Yoon, S., Lee, C., Park, J., Kim, J., Kim, S., Lee, S., Choi, J. (2014). "Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for phosphate adsorption to magnetic iron oxide nanoparticles". *Chemical Engineering Journal*, **236**, 341-347.
- Yuan, Z., Pratt, S. e Batstone, D.J. (2012). "Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes". *Current Opinion in Biotechnology*, **23** (6), 878-883.