



II-477- SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA EFICIÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO FUNCIONALIZADAS COM GRUPOS DE ÁCIDO CARBOXÍLICO NA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM ESGOTO DOMÉSTICO

Vitória Régia Araújo Ribeiro⁽¹⁾

Engenheira Civil pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Doutoranda em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade de Brasília (UnB).

Marcela Laís Pacífico Soto⁽²⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental pela Universidade de Brasília (UnB).

Ivanilson da Silva de Aquino⁽³⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade de Brasília (UnB). Mestre em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos pela Universidade de Brasília (UnB).

Otilie Eichler Vercillo⁽⁴⁾

Bacharela em Química pela Universidade de Brasília (UnB). Mestre em química pela Universidade de Brasília (UnB). Doutora em Química pela Universidade de Brasília (UnB).

Ariuska Karla Barbosa Amorim⁽⁵⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Engenharia Civil Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Doutora em Engenharia Civil Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP).

Endereço⁽¹⁾: Anexo SG-12, Térreo Campus Universitário Darcy Ribeiro Universidade de Brasília – UnB. CEP: 70.910-900 Brasília - DF. Brasil - Tel: (83) 99657-1506 - e-mail: vitoria.rib@hotmail.com

RESUMO

As atividades humanas impactam significativamente o ciclo global de fósforo (P), levando à eutrofização de corpos d'água devido ao despejo de águas residuárias sem tratamento. A concentração de P em águas residuárias varia entre 4 a 15 mg/L de Fósforo Total, tornando crucial o tratamento direcionado à sua remoção. O fósforo é vital na agricultura como fertilizante, e a escassez das rochas fosfáticas, de onde é extraído, preocupa. Tecnologias para remoção e recuperação de P em efluentes estão sendo desenvolvidas, com a adsorção se destacando pela simplicidade e potencial de recuperação.

As nanopartículas magnéticas se mostram ser promissoras para remoção de P devido à sua capacidade adsorptiva e possibilidade de reutilização com campo magnético. Nanopartículas de ferro ou ferritas mistas são eficazes devido à alta magnetização e elevada área superficial. Este estudo apresenta a síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com grupos de ácido carboxílicos (NP-Fe₃O₄@OC), avaliando sua eficiência na remoção de P em soluções aquosas com concentrações típicas de esgoto doméstico. As análises de DRX e Infravermelho confirmaram a pureza e a presença da camada de ácido cítrico nas nanopartículas. Na remoção de P, a eficiência máxima foi de 80%, atingindo equilíbrio após 240 minutos de agitação. As nanopartículas demonstraram boa capacidade de remoção, mas são sugeridos estudos mais detalhados sobre a interferência de outros componentes no esgoto, viabilidade econômica e potencial de reuso do material.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, nanopartículas magnéticas, fósforo, esgoto doméstico

INTRODUÇÃO

As atividades antropogênicas exercem impactos profundos no ciclo biogeoquímico global de Fósforo (P) (Schlesinger, 1991). O carregamento de P para rios e lagos é fortemente influenciado pelas densidades



populacionais e pelo uso do solo, podendo causar a eutrofização em corpos d'água susceptíveis a este processo (SMITH; TILMAN; NEKOLA, 1999).

Uma contribuição importante para a eutrofização é o despejo de águas residuárias sem tratamento adequado em corpos hídricos. O P está presente nas águas residuárias em concentrações que podem variar entre 4 a 15mg/L de Fósforo Total (VON SPERLING, 2014). Por este motivo, é importante o tratamento direcionado à remoção deste nutriente no esgoto doméstico.

O P tem uma importante função na agricultura como fertilizante, sendo um elemento essencial para a produção mundial de alimentos. Diante deste cenário, a escassez e o possível esgotamento das rochas fosfáticas de onde é extraído o fósforo tem gerado preocupação (VUČIĆ et al., 2021).

Para resolver o problema da eutrofização e da escassez das reservas de rochas fosfáticas, tecnologias de remoção e recuperação do P nos efluentes vem sendo desenvolvidas em pesquisas recentes (PAP et al., 2023). De todas as técnicas de remoção de P, incluindo química e biológica, a adsorção tem se mostrado ser apropriada devido a sua simplicidade de execução e pelo potencial de recuperação do material adsorvido e de, no caso das nanopartículas magnéticas, pela recuperação e reutilização do material adsorvente (AHMED; LO, 2020).

As nanopartículas magnéticas, além de apresentar boa capacidade adsorvente, podem ser recuperadas e reutilizadas com a utilização de um campo magnético (MEHTA; MAZUMDAR; SINGH, 2015)(Li et al., 2022)(WANG et al., 2021).

O uso de nanopartículas de ferro ou de ferritas mistas é uma ferramenta promissora para a remoção de P em efluentes, devido à sua alta magnetização de saturação e sua elevada área superficial (CAMPOS et al., 2019). Este estudo tem como objetivo descrever a síntese, caracterizar as nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com grupos de ácido carboxílicos (NP-Fe₃O₄@OC) e avaliar preliminarmente a sua eficiência na remoção de fósforo em solução aquosa com concentração de P semelhante ao esgoto doméstico típico, de acordo com von Sperling (2014). Para isto, as nanopartículas foram sintetizadas e caracterizadas com testes em laboratório e, em seguida, foi realizada uma avaliação preliminar da sua eficiência na remoção de P.

Após as análises dos resultados obtidos, pôde-se concluir que a análise de DRX e Infravermelho confirmaram a efetividade da síntese e a pureza das nanopartículas NP-Fe₃O₄@OC, além da presença da camada de proteção de ácido cítrico. Na remoção de P, a eficiência máxima foi de 80%, com equilíbrio após 240 minutos de agitação. As nanopartículas demonstraram bom potencial como adsorvente, mas são necessários estudos adicionais sobre interferências de outros componentes no esgoto, viabilidade econômica e potencial de reuso do material.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada foi dividida em três etapas, que serão descritas a seguir:

PRIMEIRA ETAPA: SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas, em Laboratório, preparando 100 mL de solução 1,0 M de FeCl₃ e 0,5 M de FeSO₄ em água. A mistura foi mantida sob refluxo em atmosfera de nitrogênio a uma temperatura de 70°C e sob agitação constante de 1000 rpm por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados 15 mL de NH₄OH e foram mantidas a temperatura de 70° e a agitação de 1000 rpm por mais 30 minutos.

Em seguida, foram adicionadas 3 mL de solução de ácido cítrico 1,46g/3mL e a temperatura foi elevada para 90°C. E então, a solução foi mantida sob agitação e a temperatura permaneceu constante em 90° C por 60 minutos. Na sequência, a solução foi resfriada a temperatura ambiente e as nanopartículas separadas do líquido por meio da separação magnética, utilizando um ímã.

Após a conclusão do processo de separação, as nanopartículas foram lavadas três vezes com água deionizada, metanol e acetona e levadas para secar em estufa e maceradas até formar um pó fino. A Figura 1 ilustra o processo de síntese.

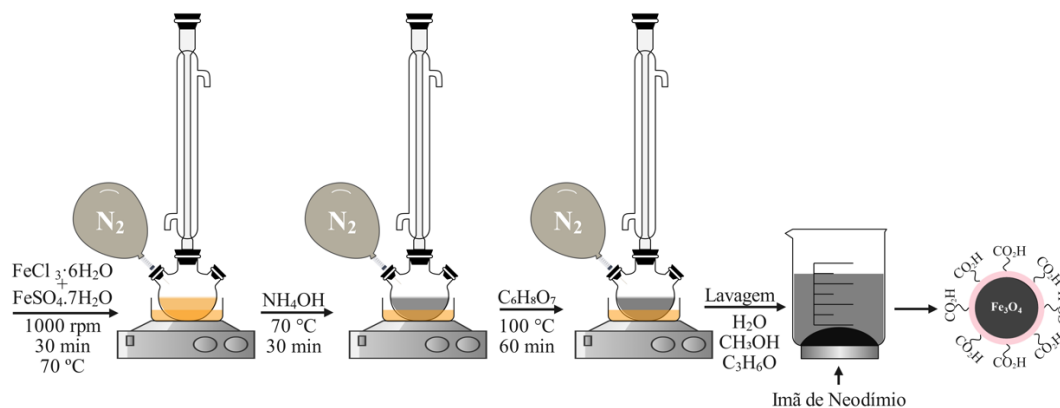


Figura 1- Esquema de síntese do NP-Fe₃O₄@AC.

Fonte: Aquino (2024).

SEGUNDA ETAPA: CARACTERIZAÇÃO MATERIAL DAS NANOPARTÍCULAS

1- Difração de Raio X (DRX)

As nanopartículas são consideradas sólidos cristalinos, devido à distribuição espacial das suas moléculas. A DRX é a técnica utilizada para a caracterização dos materiais que apresentam estrutura cristalina. (VAN VLACK, 1984).

O difratômetro de raio X que será utilizado é o do modelo D8 Focus da Bruker, operado a 40KV/30 mA, com radiação Cu K α de $\lambda = 0,1541$ nm. A distância de 2θ percorrida foi de 10 a 70° com um passo de varredura de 0,04° e taxa de varredura de 0,1° min⁻¹, de acordo com a metodologia utilizada por (GUERRA et al., 2020).

2- Análise por Espectroscopia de Infravermelho

Para compreender a composição da amostra e a respeito da estrutura da nanopartículas será utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho. A análise será realizada no espectrofotômetro FT-IR PerkinElmer modelo Frontier utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr). O espectro será obtido no modo de transmitância de 2000 a 400 cm⁻¹, com a utilização de 8 scanners com uma resolução de 4 cm⁻¹.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

1- Difração de Raio X (DRX)

Com os resultados do teste de DRX foram obtidas informações a cerca da estrutura cristalina e do diâmetro médio das nanopartículas. Para materiais adsorventes, o diâmetro médio das partículas é uma informação de grande relevância pois está diretamente ligado ao tamanho da área superficial de contato com o adsorvato e, consequentemente, com a eficiência de adsorção (SADEGH et al., 2017).

Na Figura 2 o difratograma de raio X para o nanoadsorvente é apresentado. Em cada pico pode-se encontrar o seu respectivo índice de Miller.

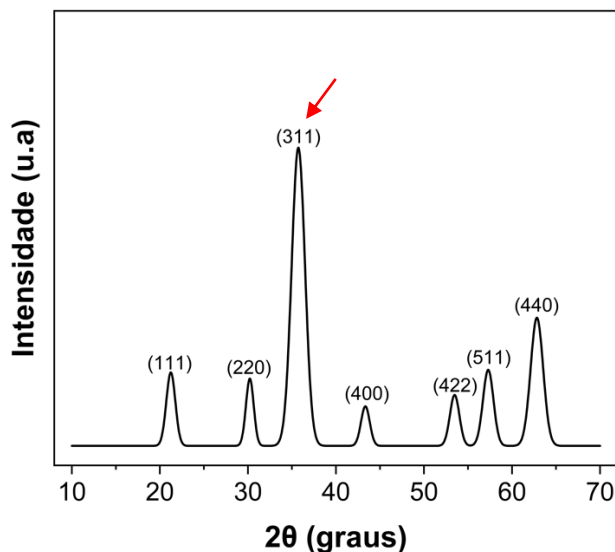


Figura 2- Difratoograma de Raios X do nanoadsorvente com seus respectivos índices de Miller.

Fonte: Adaptado de Aquino (2024)

Aplicando a Equação de Scherrer (Equação 1) no pico mais intenso do difratograma (311), foi possível determinar o diâmetro médio das partículas.

$$D = \frac{K p \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

D: diâmetro médio das partículas (nm);

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

λ: comprimento de onda da radiação eletromagnética (nm);

β: largura na metade da altura do pico de difração;

θ: ângulo de difração.

Assim, obteve-se um diâmetro médio de 4,75nm para as nanopartículas. Com relação aos picos característicos de intensidade, o espectro das nanopartículas mostra a posição em $2\theta = 21,2; 30,2; 35,7; 43,3; 53,5; 57,3$ e $62,8^\circ$ associados aos seus respectivos planos cristalográficos (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440), indicando que os materiais sintetizados são nanopartículas com fase magnetita (Fe_3O_4). De acordo com o trabalho realizado por Aquino (2024), a ausência de outros picos de difração indica a pureza dessa amostra.

2- Análise por Espectroscopia de Infravermelho

Com esta análise foram obtidas informações sobre a estrutura da nanopartícula, o que indica o sucesso da síntese do material, visto que, as estruturas moleculares que devem ser formadas apresentam modos vibracionais característicos.

Na Figura 3 encontra-se o espectro de infravermelho da nanopartícula.

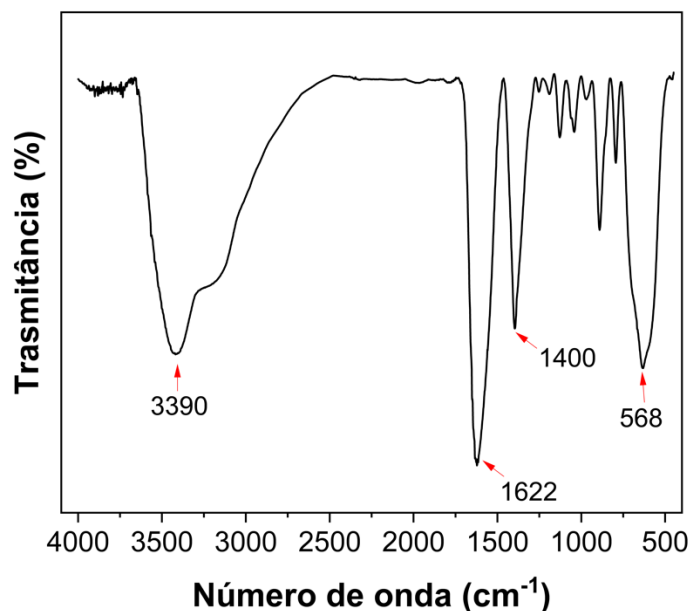


Figura 3- Espectro de infravermelho do Nanoadsorvente.

Fonte: Aquino (2024)

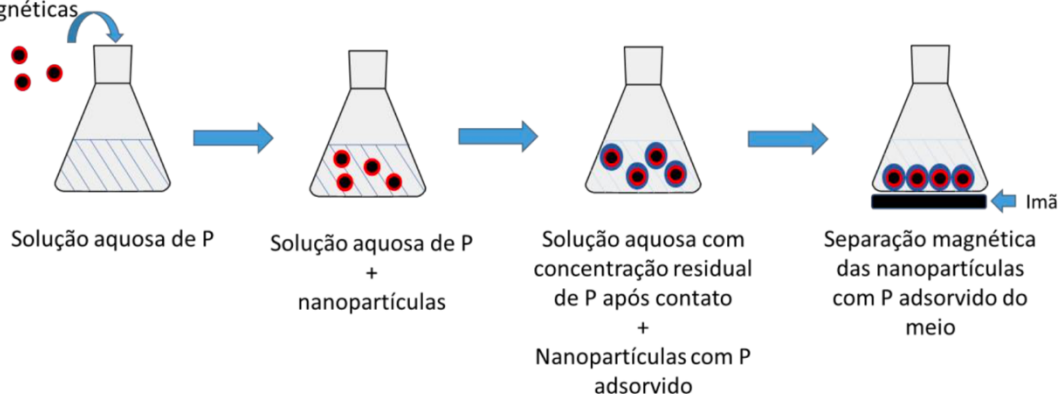
Com base no espectro de infravermelho da amostra do nanoadsorvente analisado, foi possível observar que foram apresentadas as bandas 568 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, 1622 cm⁻¹ e 3.390 cm⁻¹. Cada uma dessas bandas pode ser associada a uma característica do material. De acordo com Aquino (2024) e Arefi *et al.*, (2019), A banda 568 cm⁻¹ apresenta a característica vibracional de estiramento da ligação Fe-O, já na banda 1400cm⁻¹, pode-se atribuir ao grupo carboxila simétrico e assimétrico, devido à presença de moléculas de citrato, como camada de proteção. A banda 1622 cm⁻¹ é atribuída à vibração de C=O do grupo COOH do ácido cítrico, a banda 3390 cm⁻¹ indica a presença de moléculas de água na superfície do Fe₃O₄. Estes resultados confirmam que o óxido de ferro foi estabilizado com ácido cítrico, formando uma camada de proteção na superfície da nanopartícula (AQUINO, 2024).

TERCEIRA ETAPA: TESTES PRELIMINARES DE EFICIÊNCIA DE ADSORÇÃO

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa de fosfato com concentração de 10mgP/L e o pH foi ajustado para 7, semelhante ao esgoto doméstico típico (von SPERLING, 2014). A solução foi obtida a partir da diluição, com água deionizada, de uma solução estoque de fosfato monopotássico (KH₂PO₄).

De acordo com a metodologia seguida por (GUERRA et al., 2020), foi utilizada a dosagem de 3g/L de nanopartículas em 15 mL da solução estoque. Em seguida, os erlenmeyers com a solução acrescida das nanopartículas foram mantidos em agitação a 200rpm em um agitador horizontal modelo SI 600R (GMI) por intervalos de tempo predeterminados de 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 e 240 min.

Após estes intervalos os erlenmeyers foram direcionados a um imã, por 15 minutos, para a separação do efluente líquido das nanopartículas magnéticas, conforme exposto na Figura 4.

Nanopartículas
magnéticas**Figura 4- Esquema dos experimentos de adsorção de P.**

Fonte: Guerra (2020)

Em seguida, foi analisada a concentração de fósforo do líquido por meio de espectrofotometria. Analisando a diferença entre a concentração inicial de 10mgP/L e a concentração final, pós adsorção, foi possível obter a eficiência preliminar das nanopartículas sintetizadas neste estudo, utilizando a Equação 2:

$$\text{Remoção}(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

C₀: Concentração Inicial de P da amostra (mgP/L);C_f: Concentração Final da amostra (mgP/L).

RESULTADOS DA TERCEIRA ETAPA

Os resultados de eficiência de adsorção de P pelas nanopartículas e a influência do tempo de contato é apresentada na Figura 5. Pode-se observar que o maior percentual de remoção foi obtido aos 240min, tempo em que foi alcançado o equilíbrio.

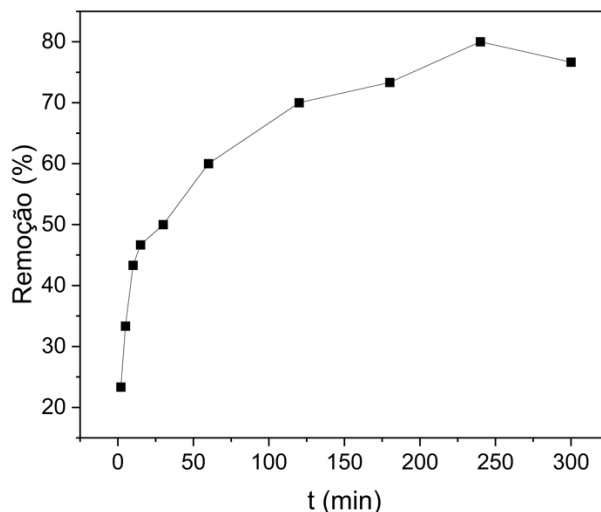


Figura 5- Remoção de P e influência do tempo de contato.

Observa-se que o percentual de remoção aumenta rapidamente nos primeiros 30 minutos de contato. Além disso, a maior porcentagem de remoção de P foi de aproximadamente 80%. Resultados semelhantes foram obtidos por Li *et al.* (2022), que obteve remoções entre 60 e 94% de P, utilizando nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, variando o tempo entre 10 e 720 minutos.

Em estudos realizados por Khamis *et al.* (2023) foram obtidos resultados de remoção de P que variaram entre 31,6 e 66% utilizando nanopartículas de óxido de zinco. O tempo de contato do experimento realizado neste estudo variou entre 0 e 1440 minutos.

Com isso, este presente trabalho obteve resultados que se mostram promissores, pois obteve remoção significativa de P na amostra de solução aquosa, que apresenta concentrações e pH semelhantes ao esgoto. É importante destacar que precisam ser analisados diversos outros fatores, como a interferência de outros componentes presentes no esgoto, bem como a viabilidade econômica da utilização desta dosagem de nanopartículas e do tempo ótimo de contato obtido, que foi de 240 minutos em agitação. São sugeridos também a realização de testes do potencial de reuso deste material, para analisar a eficiência após um novo ciclo de adsorção.



CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

De acordo com a análise dos resultados do DRX e o Infravermelho pôde-se verificar a efetividade da síntese das nanopartículas NP-Fe₃O₄@OC, pois foram confirmadas a pureza do material e a confirmação da presença da camada de proteção de ácido cítrico na amostra do material. Na análise de remoção de P e influência do tempo de contato foram obtidos resultados promissores, de remoção máxima de 80% de P, apresentando equilíbrio a partir do tempo de 240 minutos de agitação. Estes resultados indicam que as nanopartículas analisadas apresentam um bom potencial para ser utilizada como adsorvente. São sugeridos novos estudos sobre a possibilidade de interferência de outros componentes presentes no esgoto, da viabilidade econômica da sua utilização e sobre o potencial de reuso do material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMED, S.; LO, I. M. C. Phosphate removal from river water using a highly efficient magnetically recyclable Fe₃O₄/La(OH)₃ nanocomposite. *Chemosphere*, v. 261, p. 128118, 1 dez. 2020.
2. AQUINO. Avaliação da presença de microplásticos na estação de tratamento de esgoto Brasília norte e o potencial de remoção por nano-pó magnético de óxido de ferro funcionalizado com ácido cítrico (NP-Fe₃O₄@OC). Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasília. 2024
3. AREFI, M., KAZEMI MIRAKI, M., MOSTAFALU, R., SATARI, M., & HEYDARI, A. (2019). Citric acid stabilized on the surface of magnetic nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for transamidation of carboxamides, phthalimide, urea and thiourea with amines under neat conditions. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16, 393-400.
4. CAMPOS, A. F. C. et al. Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 362, p. 82–91, 15 jan. 2019.
5. GUERRA, A. A. A. M. et al. Efficient uptake of phosphorus from water by core@shell bimagnetic nanoadsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 4, p. 103888, 1 ago. 2020.
6. Khamis, Mona, Gamal A. Gouda, e Adham M. Nagiub. 2023. "Biosynthesis approach of zinc oxide nanoparticles for aqueous phosphorous removal: physicochemical properties and antibacterial activities". *BMC Chemistry* 17(1). doi: 10.1186/S13065-023-01012-2.
7. LI, S. et al. MgO coated magnetic Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles with fast and efficient phosphorus removal performance and excellent pH stability. *Chemosphere*, v. 307, n. Pt 3, p. 135972, 1 nov. 2022.
8. MEHTA, D.; MAZUMDAR, S.; SINGH, S. K. Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater-A review. *Journal of Water Process Engineering*, v. 7, p. 244–265, 1 set. 2015.
9. PAP, S. et al. Pilot-scale phosphate recovery from wastewater to create a fertiliser product: An integrated assessment of adsorbent performance and quality. *Water Research*, v. 228, p. 119369, 1 jan. 2023.
10. SADEGH, H. et al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, v. 7, p. 1–14, 2017.
11. SMITH, V. H.; TILMAN, G. D.; NEKOLA, J. C. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, v. 100, n. 1–3, p. 179–196, 1 jan. 1999.
12. VUČIĆ, V. et al. A framework for P-cycle assessment in wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 760, 15 mar. 2021.
13. WANG, J. et al. Magnetic Fe₀/iron oxide-coated diatomite as a highly efficient adsorbent for recovering phosphorus from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 412, p. 128696, 15 maio 2021.
14. Van Vlack, L. H. Princípios de ciência e tecnologia dos materiais. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1984;