

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

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE
DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO BRASÍLIA
NORTE POR ADSORÇÃO UTILIZANDO
NANOADSORVENTE CORE@SHELL BIMAGNÉTICO
($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)**

DANIEL AUGUSTO SANTOS PRATES BELTRÃO

ORIENTADORA: ARIUSKA KARLA BARBOSA AMORIM

COORIENTADOR: ALEX FABIANO CORTEZ CAMPOS

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

BRASÍLIA/DF: AGOSTO – 2023

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

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

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTE DA ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO BRASÍLIA NORTE POR ADSORÇÃO
UTILIZANDO NANOADSORVENTE CORE@SHELL
BIMAGNÉTICO (CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃)**

DANIEL AUGUSTO SANTOS PRATES BELTRÃO

**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^a Ariuska Karla Barbosa Amorim, DsC (ENC-UnB)
(Orientadora)

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

Prof^a Yovanka Pérez Ginoris, DsC (ENC-UnB)
(Examinadora Interna)

Prof. Fernando Hermes Passig, DsC (DAQBI-UTFPR)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 17 DE AGOSTO DE 2023

AGRADECIMENTOS

Ao longo da realização do mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, fui acompanhado por diversas pessoas e instituições que contribuíram para que a trajetória até o título de mestre fosse cumprida. Assim, gostaria de agradecer a todos que, de alguma forma, foram parte dessa importante etapa da minha vida.

À minha família, agradeço o incentivo e a confiança depositados em mim, principalmente à minha mãe Cléia, grande apoiadora dessa missão.

À Ana, agradeço por ter sido minha companhia em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis.

À professora Ariuska Amorim e ao professor Alex Campos, agradeço a orientação, o apoio e incentivo dados em todo o período.

Aos professores do PTARH, agradeço por todos os ensinamentos oferecidos.

À professora Yovanka Ginoris e ao professor Fernando Passig, agradeço a disponibilidade em fazer parte da banca e as contribuições que elevaram o nível deste trabalho.

Aos colegas do PTARH, agradeço os momentos compartilhados, em especial aos meus amigos Thiago Lappicy e Márcio Bigonha. À Vitória, agradeço a contribuição e participação nas atividades de laboratório.

À UnB, agradeço os auxílios que apoiaram a pesquisa e por ter sido a minha segunda casa nos últimos anos.

À Caesb e, principalmente aos funcionários da ETE Brasília Norte, agradeço o apoio fundamental na realização da pesquisa.

Ao CNPq, agradeço a concessão de bolsa para realização do Mestrado. À FAP-DF, agradeço o auxílio para participação em evento científico.

FICHA CATALOGRÁFICA

BELTRÃO, DANIEL AUGUSTO SANTOS PRATES

Remoção de Fósforo de Efluente da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte Por Adsorção Utilizando Nanoadsorvente Core@Shell Bimagnético (CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃) [Distrito Federal] 2023.

xiii, 92p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Mestre, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2023).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

- | | |
|--------------------------|------------------------------|
| 1. Adsorção de P | 2. Nanopartículas magnéticas |
| 3. Remoção de nutrientes | 4. Esgoto sanitário |
| I. ENC/FT/UnB | II. Título (série) |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

BELTRÃO, D. A. S. P. (2023). Remoção de Fósforo de Efluente da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte por Adsorção Utilizando Nanoadsorvente Core@Shell Bimagnético (CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃). Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 90p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Daniel Augusto Santos Prates Beltrão

TÍTULO: Remoção de Fósforo de Efluente da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte por Adsorção Utilizando Nanoadsorvente Core@Shell Bimagnético (CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃).

GRAU: Mestre

ANO: 2023

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Daniel Augusto Santos Prates Beltrão

RESUMO

O fósforo (P) é um nutriente essencial para os seres vivos, atuando principalmente no crescimento completo e saudável das plantas. No entanto, sua presença nos corpos hídricos pode causar efeitos negativos, em de concentrações incompatíveis com os ambientes aquáticos. Além disso, o P é um recurso natural não renovável amplamente utilizado na indústria e que pode esgotar-se nos próximos anos. Assim, o potencial de reaproveitamento de P nos esgotos sanitários tem despertado grande interesse da comunidade acadêmica, pelo duplo benefício da redução dos impactos de seu lançamento no meio ambiente e recuperação desse nutriente, atribuindo-lhe valor econômico. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de P por adsorção utilizando nanoadsorventes core@shell bimagnéticos do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que permite a remoção e recuperação de P. Dentre os efluentes da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte (ETE Brasília Norte), operada pela Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (Caesb), o efluente da centrífuga desaguadora de lodo foi o que apresentou maior potencial para remoção e recuperação de P, por apresentar maior concentração desse elemento, com média acima de 50 mg/L. Utilizando esse efluente como matriz e com o emprego dos nanoadsorventes sintetizadas na Universidade de Brasília, procedeu-se com os ensaios de adsorção em escala de bancada, variando a dosagem de nanopartículas de 0,05 a 2 g/L, o tempo de contato entre 0-180 minutos e o pH do meio entre 2-8. Mantidas as condições originais do efluente coletado, foi possível atingir percentuais de remoção de até 35% em 180 minutos, principalmente em relação à concentração inicial de fosfato e o pH do efluente. Quanto aos modelos cinéticos, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados cinéticos experimentais, com o tempo de meia vida em torno de 4,64 minutos e coeficiente de determinação acima de 0,99, indicando a predominância da quimiossorção no processo. Observou-se, ainda, que o pH e a possível presença de interferentes foram os fatores que mais afetaram na adsorção de P. Ainda assim, a tecnologia se mostrou promissora para a remoção de P em efluentes reais e potencial recuperação do fósforo removida nas ETE, que ultrapassa algumas toneladas por ano, como é o caso da ETE Brasília Norte.

Palavras-chave: Adsorção de fósforo, remoção de nutrientes, nanoadsorventes magnéticos, esgoto sanitário.

ABSTRACT

Phosphorus (P) is an essential nutrient for living beings, mainly contributing to the complete and healthy growth of plants. However, its presence in water bodies can cause negative effects in the case of concentrations incompatible with the aquatic environments. Moreover, P is a non-renewable natural resource widely used in the industry and may become depleted in the coming years. Therefore, there is significant interest in the academic community in the potential of reusing P present in wastewater, due to the dual benefits of reducing the impacts of its discharge into the environment and recovering this nutrient, attributing economic value to it. In this context, the present study aims to evaluate the removal of P through adsorption using core@shell bimagnetic nanoadsorbents of the $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ type, which allows both the removal and recovery of P. Among the effluents from the Brasília Norte Wastewater Treatment Plant (WTP Brasília Norte), operated by the Environmental Sanitation Company of the Federal District (Caesb), the effluent from the sludge dewatering centrifuge exhibited the highest potential for P removal and recovery. This effluent showed a higher concentration of this element, averaging above 50 mg P/L. Using this effluent as a matrix and the nanoadsorbents synthesized at the University of Brasília, adsorption tests were carried out in bench-scale experiments, varying the dosage of nanoparticles from 0,05 to 2 g/L, the contact time between 0-180 minutes and the pH of the medium between 2-8. Under original conditions of the effluent, it was possible to achieve removal percentages of up to 35% in 180 minutes. The pseudo-second-order model was the kinetic model that exhibited the best fit to the experimental kinetic data ($R^2 = 0,99032$), with a half-life time of approximately 4,64 minutes, indicating the predominance of chemisorption in the adsorptive process. It was also observed that pH and potential interfering substances were the factors that most affected P adsorption. Nevertheless, the technology proved promising for P removal in effluents and potential recovery of phosphorus in WTP which can amount to several tons per year, as seen is the case of WTP Brasília Norte.

Keywords: phosphorus adsorption, removal of nutrients, magnetic nanoadsorbents, domestic wastewater.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	OBJETIVOS.....	18
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1.	FÓSFORO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	19
3.2.	REMOÇÃO DE FÓSFORO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS.....	23
3.2.1.	Remoção de fósforo por adsorção utilizando nanoadsorventes magnéticos.....	25
3.2.2.	Fatores intervenientes no processo de adsorção de P.....	27
3.3.	DESSORÇÃO E RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO.....	37
3.4.	NANOPARTÍCULAS CORE@SHELL $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_4\text{O}_3$	39
4.	METODOLOGIA.....	43
4.1.	ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO BRASÍLIA NORTE.....	44
4.2.	MONITORAMENTO DE FÓSFORO NA ETE BRASÍLIA NORTE.....	46
4.3.	COLETA DO EFLUENTE.....	50
4.4.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	52
4.5.	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	53
4.5.1.	Análises físico-químicas.....	53
4.5.2.	Delineamento experimental dos ensaios de adsorção.....	55
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DA ETE BRASÍLIA NORTE.....	61
5.1.	Caracterização do efluente clarificado das centrífugas.....	67
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	68
5.2.1.	Caracterização química.....	68
5.2.2.	Caracterização estrutural.....	69

5.2.3. Caracterização Magnética.....	70
5.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO	73
5.3.1. Influência da dosagem de nanopartículas	73
5.3.2. Influência do tempo de contato	76
5.3.3. Influência do pH	80
5.3.4. Influência da presença de interferentes	82
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Concentração de fósforo e valores de pH encontrados na literatura para efluentes diversos	20
Tabela 3.2 - Estudos de adsorção de fósforo por nanopartículas magnéticas	32
Tabela 3.3 – Estudos de dessorção de P em nanopartículas magnéticas	39
Tabela 3.4 - Parâmetros analisados e resultados de ensaios de adsorção de fósforo com efluente clarificado das centrífugas (Adaptado de Monteiro, 2020).	42
Tabela 4.1 – Parâmetros de caracterização físico-químicos, métodos e equipamentos utilizados.....	54
Tabela 4.2 - Condições experimentais empregadas nos estudos de Guerra (2020) e no presente estudo	55
Tabela 5.1 - Valores de P (mg/L) na ETE Brasília Norte entre os anos de 2017 e 2021, nos pontos de monitoramento realizados pela Caesb.	63
Tabela 5.2 - Caracterização físico-química das amostras de efluente clarificado das centrífugas desaguadoras de lodo digerido anaerobiamente utilizadas nos ensaios de adsorção.	67
Tabela 5.3 - Resumo da caracterização química do nanoadsorvente	69
Tabela 5.4 - Resumo da caracterização magnética.....	72
Tabela 5.5 - Percentual de remoção dos Ensaios I e II para o tempo de contato de 180 minutos	76
Tabela 5.6 - Eficiência de remoção de P das nanopartículas magnéticas em efluentes reais para os diferentes estudos encontrados na literatura.	78
Tabela 5.7 - Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos testados	79
Tabela 5.8 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de pseudossegunda ordem.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Distribuição das formas de fósforo no esgoto doméstico bruto (Von Sperling <i>et al.</i> , 2009).....	20
Figura 3.2 - Processo de Bardenpho modificado (Adaptado de Esfahani <i>et al.</i> , 2019).....	23
Figura 3.3 - Representação esquemática dos conceitos básicos envolvidos no processo de adsorção (Adaptado de Worch, 2012)	26
Figura 3.4 - Curva de distribuição das espécies de fosfato sob diferentes condições de pH (Shan <i>et al.</i> , 2020)	28
Figura 3.5 – Estrutura da nanopartícula core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_4\text{O}_3$: núcleo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e camada superficial de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_4\text{O}_3$) (Medeiros, 2014)...	40
Figura 4.1 – Etapas metodológicas do trabalho.....	43
Figura 4.2 - Localização e área de atendimento da ETE Brasília Norte	44
Figura 4.3 - Fluxograma da ETE Brasília Norte e pontos de monitoramento de fósforo (Adaptado de Bertolossi, 2019).....	47
Figura 4.4 - Fluxograma da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte - Tratamento da fase sólida (Batista, 2015).....	49
Figura 4.5 - Centrífuga Jumbo da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte: a) Estrutura da centrífuga onde foi coletado o efluente clarificado utilizado nos ensaios de adsorção b) saída do efluente clarificado e utensílio de coleta das amostras.	50
Figura 4.6 - Esquema representativo da síntese das nanopartículas core@shell bimagnéticas utilizadas no presente trabalho (adaptado de Guerra, 2020)	53
Figura 4.7 - Realização de ensaio em agitador horizontal modelo SI 600R (GMI) com controle de temperatura a 25 °C no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA/UnB)...	56
Figura 4.8 - Etapa de separação das nanopartículas após os ensaios de adsorção com aplicação de campo magnético com ímã convencional do LSA/UnB.....	57
Figura 4.9 – Esquema geral dos ensaios de adsorção em batelada utilizando solução aquosa (Adaptado de Guerra, 2020).	57
Figura 5.1 - Boxplot da concentração média anual de fósforo entre os anos de 2017 e 2021 no: a) afluente à estação, b) afluente ao tratamento primário, c) afluente aos reatores, d) efluente do tratamento biológico, e) efluente final, f) efluente das centrífugas, g) efluente do DAD, h) efluente do ADF	62

Figura 5.2 - Boxplot da concentração média de fósforo entre os anos de 2017 e 2021 nos pontos relativos à: a) tratamento do efluente doméstico (afluente à estação (a), afluente ao tratamento primário (b), afluente aos reatores biológicos (c), efluente do tratamento biológico (d) e efluente final (e) e b) tratamento dos resíduos da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte (efluente das centrífugas (f), efluente do DAD (g) e efluente do ADF (h)).	62
Figura 5.3 - Percentual de remoção de fósforo, em relação ao afluente do tratamento primário, após as etapas do tratamento na ETE Brasília Norte	63
Figura 5.4 - Concentração de Fósforo Total (PT) no efluente clarificado da centrífuga e no efluente do decantador adensador (DAD)	65
Figura 5.5 - Distribuição da concentração de fósforo total no efluente clarificado das centrífugas na Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte de fev./17 a dez./2021 a partir dos dados de monitoramento Caesb	66
Figura 5.6 - Difratoograma de Raios X do nanoadsorvente MFH com a indexação dos picos de difração característicos da estrutura espinélio.	69
Figura 5.7 - Curva de magnetização à temperatura ambiente do nanoadsorvente	71
Figura 5.8 - Curva de magnetização em baixo campo	71
Figura 5.9 - Remoção de fosfato vs. tempo de contato para diferentes dosagens de nanopartículas aplicadas ao efluente da centrífuga desaguadora de lodo digerido anaerobiamente e coletada no dia 27/07/2022, com concentração inicial de 92,88 mg P/L.	73
Figura 5.10 - Remoção vs. Tempo de contato para diferentes dosagens de nanopartículas bimagnética aplicadas ao efluente da centrífuga desaguadora de lodo digerido anaerobiamente e coletada no dia 16/08/2022, com concentração inicial de 96,06 mg P/L.	74
Figura 5.11 - Decaimento de fosfato ao longo do tempo em amostra coletada de efluente da clarificado da centrífuga desaguadora de lodo digerido anaerobiamente na ETE Brasília Norte	75
Figura 5.12 - Influência do tempo de contato na remoção de P, com concentração inicial de 29,1 mg P/L, pelos nanoadsorventes magnéticos com dosagem de nanomaterial de 2 g/L	77
Figura 5.13 - Ajuste dos dados experimentais dos ensaios de influência de tempo de contato aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem	78

Figura 5.14 - Remoção de P sob diferentes condições de pH em solução aquosa e concentração de nanopartículas de 1,5 g/L.....	81
Figura 5.15 - Capacidade de adsorção para diferentes valores de pH em efluente real com concentração de fosfato acima de 50 mg/L.	81
Figura 5.16 - Capacidade de adsorção do nanoadsorvente em solução aquosa e efluente real sob condição de pH igual a 2 e concentração inicial de 50 mg PO ₄ ³⁻ /L e dosagem de nanomaterial de 2 g/L.	83

LISTA DE ABREVIACÕES, NOMENCLATURAS E SÍMBOLOS

Adasa: Agência Reguladora de Água, Energia e Saneamento do Distrito Federal

ADF: Adensador por Flotação

APHA: American Public Health Association

C: Celsius

Caesb: Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal

Ce: Concentração do adsorvato no equilíbrio

C₀: Concentração inicial

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

DAD: Decantador Adensador

DQO: Demanda Química de Oxigênio

DRX: Difração de Raio X

EPA: Environmental Protection Agency

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto

ETEB: Estação de Tratamento de Esgoto Brasília

K: Kelvin

K₁: constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min⁻¹);

K₂: constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mg.min)

K_f: constante da capacidade de adsorção de Freundlich

K_L: constante de Langmuir

L: litros

LDH: Hidróxido de dupla camada

LSA: Laboratório de Saneamento Ambiental

m: Massa

M: mol

MFH: amostra nanopartícula utilizada no presente estudo

mg: miligrama

min: minutos

n: constante de curvatura de Freundlich

nm: nanômetro

OAP: Organismos Acumulares de Fosfato

PACo: nanoadsorvente de maior tamanho médio utilizado por Guerra (2020)

PACoM: nanoadsorvente de menor tamanho médio utilizado por Guerra (2020)

PDSD: Plano Distrital de Saneamento Básico

PFO: Pseudoprimeira ordem

PSO: Pseudossegunda ordem

PTARH: Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos

q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g)

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg/g)

R^2 : coeficiente de determinação

SST: Sólidos Suspensos Totais

t: tempo

UnB: Universidade de Brasília

USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

V: Volume

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) desempenha um papel fundamental para os seres humanos, atuando no metabolismo ósseo e metabolismo energético (Fu *et al.*, 2020), além de ser amplamente utilizado na indústria, principalmente na produção de fertilizantes agrícolas, já que este nutriente é responsável pelo crescimento completo e saudável das plantas (IPNI, 1999). Há, no entanto, preocupação quanto ao cenário de que a qualidade e quantidade das reservas minerais naturais de fósforo remanescentes estão se deteriorando progressivamente, já que a maioria dos depósitos de rochas fosfáticas estão localizadas somente em alguns países em todo o mundo, resultando em forte dependência da importação e insegurança a longo prazo para os países com déficit desse recurso (Drenkova-Tuhtan *et al.*, 2017).

O fósforo é, também, um nutriente essencial para o crescimento dos microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica e um dos elementos mais críticos e essenciais para o crescimento de algas nos ambientes aquáticos, de forma que sob determinadas condições de concentração, a presença de P pode levar ao afloramento desses seres e à eutrofização nos corpos hídricos, fenômeno global que impôs que a remoção de P em águas contaminadas recebesse grande atenção dos pesquisadores ao longo das últimas décadas.

Assim, diversas tecnologias são conhecidas para remover o fósforo das águas residuárias visando ao atendimento de padrões de lançamento, como a remoção biológica e a precipitação química. Porém, mesmo nesses processos que apresentam boa eficiência, o residual de fósforo não atinge valores mínimos necessários para o lançamento em corpos receptores sem causar perturbação e não permitem a recuperação do P que foi removido. Segunda Ma e Rosen (2021), a recuperação de P é uma alternativa para que as fontes de P subutilizadas sejam aproveitadas e que as fontes de poluição ambiental sejam reduzidas.

Dessa forma, a adsorção surge como uma tecnologia promissora para esses cenários, já que esse processo é eficiente para a remoção de fósforo e permite o reuso dos adsorventes e a recuperação do fósforo adsorvido, o que deve ser levado em consideração na escolha da tecnologia devido ao fato da rocha fosfática estar sendo intensamente explorada e ser ainda um recurso limitado e não renovável.

Alguns autores estudaram o processo de adsorção utilizando nanoadsorventes com propriedades magnéticas para facilitar a separação e recuperação de P dos efluentes, bem como o reúso dos materiais adsorventes. Como conclusão, constataram a alta seletividade dos nanomateriais magnéticos para a captura de fósforo e a capacidade de reúso das nanopartículas, importantes vantagens do processo de adsorção, pois diminui os custos de implantação e operação da tecnologia.

Um desses estudos foi realizado por Guerra *et al.* (2020) utilizando nanopartículas core@shell bimagnéticas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, onde os autores obtiveram eficiência expressiva na remoção de P e recuperação das nanopartículas. Porém, os ensaios foram realizados com solução aquosa enriquecida com fosfato, e testes com matrizes reais devem ser realizados a fim de avaliar mais aprofundadamente o processo de adsorção visando a sua aplicação em escala real.

Nesse contexto, se propôs a realização de estudo em escala de bancada para avaliar o processo de remoção de fósforo em efluentes reais por meio da utilização de nanopartículas do tipo core@shell bimagnéticas ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), visando obter informações que, posteriormente, possibilitem o desenvolvimento de estratégias e sistemas para o emprego dessa tecnologia em escala real e a recuperação do fósforo nas estações de tratamento de esgoto - ETE.

Ressalta-se que o estudo da remoção de P de efluente de ETE por meio de adsorção em nanopartículas magnéticas é uma área de pesquisa recente no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos (PTARH), contando apenas com uma dissertação defendida por Guerra (2020) que avaliou a remoção do P em solução aquosa com o uso de nanopartículas magnéticas do tipo core@shell, semelhante a utilizada neste trabalho.

Além disso, é uma temática ainda pouco explorada na literatura científica nacional e internacional, mas que apresenta grande potencial de inovação tecnológica. O presente estudo é o primeiro projeto desenvolvido no PTARH envolvendo a aplicação das nanopartículas em experimentos realizados inteiramente com efluentes reais, principalmente com o efluente das centrífugas desaguadoras de lodo digerido anaerobiamente.

Assim, espera-se que as análises e os resultados apresentados ao longo deste documento possam contribuir para o prosseguimento desta linha de pesquisa, tornando a tecnologia testada mais uma opção para o tratamento de águas residuárias e recuperação de nutrientes, contribuindo com a preservação do meio ambiente e da saúde humana.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso do nanoadsorvente core@shell bimagnético $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no processo de remoção de fósforo por adsorção do efluente clarificado das centrífugas desaguadores de lodo digerido anaerobiamente na Estações de Tratamento de Esgoto Brasília Norte - ETE Brasília Norte, visando a recuperação e o reaproveitamento do nutriente.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e caracterizar os efluentes gerados na ETE Brasília Norte para avaliar o potencial de recuperação de fósforo;
- Avaliar a eficiência de remoção do fósforo no efluente clarificado das centrífugas desaguadoras de lodo digerido anaerobiamente da ETE Brasília Norte por meio de nanopartículas magnéticas;
- Determinar a cinética de adsorção de P no efluente clarificado das centrífugas desaguadoras de lodo digerido anaerobiamente;
- Avaliar a influência do tempo de contato e da dosagem de nanoadsorvente na adsorção de P no efluente objeto de estudo

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordadas as principais questões sobre a presença do fósforo em águas residuárias urbanas e a sua problemática nos corpos hídricos superficiais quando em elevada concentração, sendo apresentadas as tecnologias conhecidas para remover o P dos efluentes domésticos em estações de tratamento de esgoto, incluindo a recente técnica de adsorção por nanoadsorventes magnéticos, os fatores envolvidos neste processo, a possibilidade de reuso das nanopartículas e a recuperação do fósforo após o processo de adsorção.

3.1. FÓSFORO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Nas águas residuárias, a presença de fósforo se baseia em três formas: fosfato (também chamado de ortofosfato), polifosfato e fósforo orgânico (EPA, 2009). A fração de ortofosfato é solúvel e a forma em que ele se apresenta na água depende do pH, incluindo PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4 . Em esgotos domésticos típicos, a forma predominante é o HPO_4^{2-} , devido ao pH neutro desses efluentes (Von Sperling, 2018).

Os polifosfatos são moléculas mais complexas com dois ou mais átomos de fósforo, que se transformam em ortofosfatos pelo mecanismo de hidrólise que apesar de lento inicia-se, e parcialmente ocorre, no próprio sistema de coleta de esgotos. O ortofosfato e o polifosfato correspondem à fração inorgânica de fósforo presente nas águas residuárias, com origem principalmente nos detergentes e outros produtos químicos domésticos (Von Sperling *et al.*, 2009).

Já o fósforo orgânico ou fósforo aderido à matéria orgânica, possui principalmente origem fisiológica e, devido a sua concentração, é geralmente de menor importância nos esgotos domésticos, mas pode ser um constituinte importante em esgotos industriais e lodos de esgoto (Metcalf & Eddy, 2016). O fósforo nos corpos d'água pode ser dividido, ainda, em fósforo insolúvel e solúvel, sendo o fósforo solúvel associado majoritariamente à fração inorgânica de P e correspondente à maior fração presente no esgoto, conforme mostrado no gráfico da Figura 3.1.

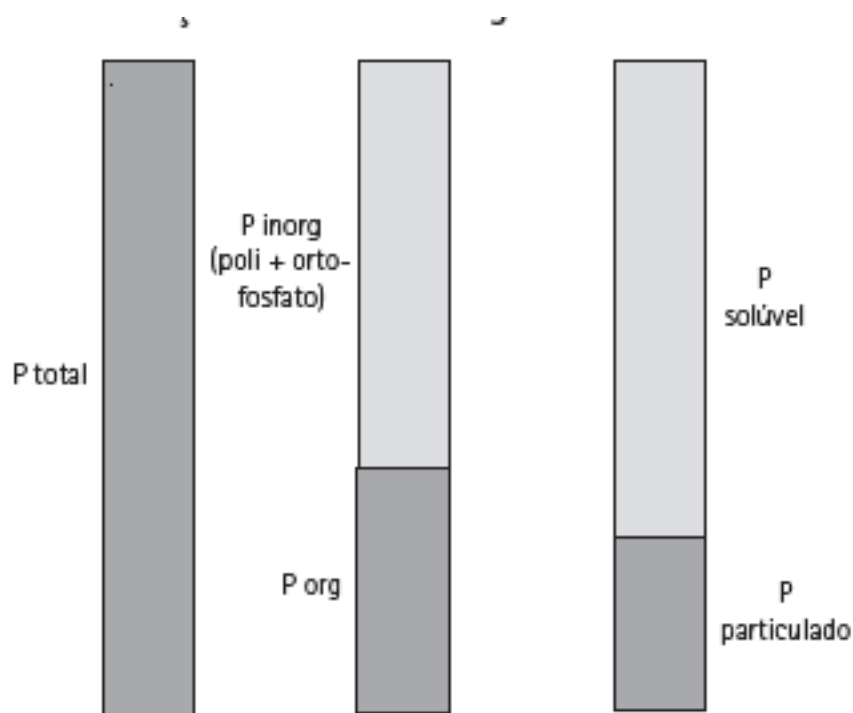


Figura 3.1 - Distribuição das formas de fósforo no esgoto doméstico bruto (Von Sperling *et al.*, 2009)

Já as fontes e a concentração de fósforo nos esgotos são bastante variadas, sendo influenciadas pela presença de despejos industriais, cargas não pontuais e pelos detergentes, de forma que o fósforo dos detergentes pode representar até 50% da concentração de fósforo total presente nos esgotos sendo que, em esgotos domésticos usuais, a concentração média encontrada é de 7 mg/L (Von Sperling, 2018), o que pode ser mais elevado se tratando de águas residuais de indústrias e abatedouros de animais, conforme apresenta a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Concentração de fósforo e valores de pH encontrados na literatura para efluentes diversos

Origem do efluente	Fósforo total (mg/L)	pH	Referência
Corpo d'água eutrofizado	2,04	7,40	Wang <i>et al.</i> (2022)
Pecuária	28,59	8,09	
Suinocultura	65,66	8,15	
Indústria de vidro	78,43	8,81	Singh <i>et al.</i> (2022)
Água da torneira	1,45	-	Xu <i>et al.</i> (2016)
Lodo de esgoto	20*	6,80	Cheng <i>et al.</i> (2009)

*concentração de fosfato (PO_4^{3-})

A importância da presença do fósforo em águas residuárias se justifica pelo fato do fósforo ser um nutriente essencial para o crescimento dos microrganismos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica, principalmente nos sistemas biológicos de tratamento. Porém, quando lançados sem tratamento ou se tratados de maneira ineficiente, esses efluentes costumam apresentar concentrações em níveis que podem favorecer o fenômeno de eutrofização em seus corpos hídricos receptores.

A eutrofização consiste no crescimento excessivo das plantas aquáticas em níveis tais que sejam considerados como causadores de interferências aos usos desejáveis do corpo d'água (Thomann e Mueller, 1987), sendo esse efeito resultado do aumento na concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo (Harper, 1992). O florescimento de algas limita a penetração de luz solar em lagos e rios, causando a morte dos seres que vivem nessas profundidades. A decomposição bacteriana dessa biomassa consome, posteriormente, o oxigênio da água, levando ao declínio na concentração de oxigênio dissolvido, prejudicando a sobrevivência de outros organismos aquáticos (Esfahani *et al.*, 2019).

Esse fenômeno provoca ainda diversos efeitos indesejáveis nas águas superficiais, tais como a floração de algas nocivas, maus odores, mortandade de peixes e aumento dos custos de tratamento de água para consumo humano (Dodds, 2007; Chislock, 2013; Von Sperling 2018). Os custos necessários para controlar a poluição e eutrofização de lagos são altos, além das influências invisíveis sobre a produtividade do ecossistema e a possível ameaça persistente à saúde pública que o problema representa (Zhang *et al.*, 2023).

O lançamento de efluentes é uma das principais fontes de fósforo que chega aos corpos d'água e, portanto, exerce grande influência no processo de eutrofização, de maneira que a USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (1986) recomenda que a concentração de fósforo não deva exceder 0,05 mg/L em qualquer efluente lançado em lagos ou reservatórios e nem se encontrar acima de 0,025 mg/L nesses ambientes, uma vez que a presença de P acima desses limites podem causar perturbações biológicas e a eutrofização acelerada.

A legislação federal brasileira não estabelece concentração máxima de fósforo admissível para o lançamento nos corpos d'água. No entanto, a Resolução CONAMA nº 430/2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, incluindo os efluentes de

estações de tratamento de esgotos sanitários, atenta para a presença desse nutriente em determinadas condições, conforme o Artigo 17:

O órgão ambiental competente poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo 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.

No entanto, alguns estados possuem legislações específicas que abordam a concentração de P em efluentes lançados nos corpos hídricos. No Rio de Janeiro, o lançamento em corpos lênticos deve atender ao valor máximo de 1 mg/L de P (Inea, 2021), enquanto em Santa Catarina, a Resolução Consema nº 181/2021, Art. 5º, inciso V, dispõe que:

lançamentos em trechos de lagoas, lagunas e estuários, devendo ser observado o limite de 4 mg/L de concentração de fósforo total, sendo que o efluente deve atender aos valores de concentração acima estabelecidos ou os sistemas de tratamento que devem operar com a eficiência mínima de 75% (setenta e cinco por cento) na remoção de fósforo, desde que não altere as características dos corpos de água previstas em lei.

No Distrito Federal - DF, a Adasa (2021) estabelece que “No caso de reservatórios no DF, deve ser adotado na análise o aporte do nutriente fósforo por ser esse o nutriente limitante em locais de clima tropical, de acordo com Salas e Martino (1991)”. De acordo com o Manual Técnico e Administrativo de Outorga de Direito de Uso de Recursos Hídricos no Distrito Federal (Adasa, 2021), a carga máxima admissível de fósforo a um lago, para fins de gestão das outorgas de lançamento de efluentes pode ser determinada pela Equação (3.1):

$$L = \frac{P \cdot V \cdot \left(\frac{1}{t} + \frac{2}{\sqrt{t}}\right)}{10^3} \quad \text{Equação (3.1)}$$

Em que:

L: carga de fósforo máxima admissível;

P: concentração de fósforo no corpo d'água (g P/m³);

V: volume da represa (m³);

t: tempo de detenção hidráulico (ano).

Para a utilização da Equação (3.1), empírica, para a estimativa da concentração de fósforo na represa proposta por Salas e Martino (1991), deve-se estimar L de modo que P situe-se abaixo do limite desejado de eutrofia (Adasa, 2021).

Outro dispositivo que aborda a presença de fósforo nos corpos d'água é a Resolução CONAMA nº 357/2005 que limita sua concentração de acordo com as classes de enquadramento dos corpos d'água estabelecidas pela normativa. Nos ambientes lânticos, os valores permitidos são os mais restritivos, chegando a 0,020 mg P/L para as águas doces de classe 1, dada a sensibilidade desses locais à presença do nutriente.

É nesse cenário que as Estações de Tratamento de Esgoto - ETEs devem se atentar para não tornar os locais de disposição de seus efluentes incompatíveis com o seu uso previsto. Buscando reduzir a concentração de fósforo dos efluentes que chegam aos corpos receptores, são empregados diversos processos e tecnologias nas Estações de Tratamento de Esgoto, que serão tratados no item 3.2.

3.2. REMOÇÃO DE FÓSFORO EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Usualmente, o fósforo presente no esgoto é removido por via biológica pela incorporação do P em sólidos biológicos, como os microrganismos, por precipitação com a adição de produtos químicos ou pela combinação de ambos, como acontece na ETE Brasília Norte. No caso da remoção biológica, uma das principais tecnologias empregadas atualmente é a de lodos ativados, que pode ser adaptada, passando a incluir a remoção biológica de nutrientes, incluindo o fósforo, como no processo de Bardenpho modificado, exibido na Figura 3.2.

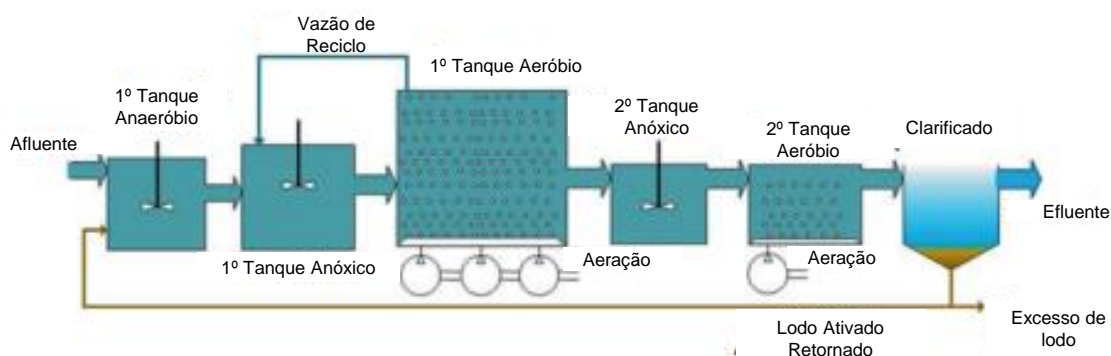


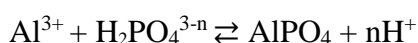
Figura 3.2 - Processo de Bardenpho modificado (Adaptado de Esfahani *et al.*, 2019)

Neste caso, é essencial a existência de zonas anaeróbias e zonas aeróbias na linha de tratamento. A zona anaeróbia é considerada um seletor biológico para os microrganismos acumuladores de fósforo e propicia uma vantagem em termos de competição para os organismos acumuladores de fósforo (OAP), já que eles podem assimilar o substrato nesta zona antes de outros microrganismos, não acumuladores de fósforo. Ao se remover o lodo biológico excedente, contendo também os OAP, ricos em P, está se removendo o fósforo do sistema (Von Sperling, 2018).

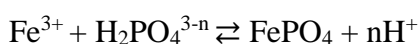
Quanto se trata da remoção por precipitação química, Metcalf e Eddy (2016) apontam que dentre os principais produtos químicos utilizados estão os sais de alumínio e ferro, combinados com a etapa posterior de separação por gravidade. Nessa tecnologia, a adição de sais de alumínio ou de ferro após o tratamento secundário é a mais indicada para remoção mais completa de fósforo residual, uma vez que o fósforo orgânico e polifosfatos já foram transformados em ortofosfatos. No tratamento de esgoto em geral, a aplicação após o tratamento secundário é vantajosa ainda pela baixa concentração de P no efluente, obtida com relações elevadas entre sais metálicos e fósforo.

A remoção química de P pode ser descrita, simplificadamente, pelas seguintes reações (Metcalf e Eddy, 2016):

- Precipitação de fosfato com alumínio:



- Precipitação de fosfato com ferro:



Uma desvantagem comum desse processo é o alto custo associado com o uso de sais metálicos e o tratamento do lodo remanescente (Xu *et al.*, 2016). Já para a remoção biológica de nutrientes, a desvantagem consiste na exigência de controle rigoroso para garantir a aeração ideal e grandes demandas de área e consumo de energia, além da sensibilidade do sistema à variação da qualidade do esgoto que pode apresentar picos de matéria orgânica, nutrientes e outros tipos de substâncias tóxicas para a biomassa existente (Zheng *et al.*, 2013). Há ainda diversas outras técnicas conhecidas para remoção de fósforo de efluentes, porém empregadas com menos frequência devido aos custos elevados associado, como a separação por membrana e troca aniônica (Zahed *et al.* 2021).

Tecnologias usuais, como a precipitação e o processo de lodos ativados, são empregadas para remoção de altas concentrações de fósforo em águas residuárias. No entanto, necessitam de etapa posterior para a remoção por sedimentação/flotação ou filtração das espécies combinadas de fosforo e metais e muitas vezes não permitem a recuperação desse nutriente, fator muito relevante para o cenário atual, já que a remoção e recuperação de fósforo dos corpos d'água pode não somente prevenir a perda desse recurso, como também proteger as águas naturais da contaminação (Tu e You, 2015). É nesse contexto que o presente estudo aborda a tecnologia de adsorção utilizando nanoadsorventes magnéticos.

3.2.1. Remoção de fósforo por adsorção utilizando nanoadsorventes magnéticos

A adsorção é uma operação de transferência de massa, baseada na habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em meios líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. A adsorção pode ser química ou física, dependendo da intensidade e da natureza das forças envolvidas. No caso da adsorção física, o processo se dá devido às forças de van der Waals, de natureza eletrostática e intensidade fraca, enquanto a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (Nascimento *et al.*, 2014).

Há alguns termos básicos envolvidos no processo de adsorção que estão ilustrados na Figura 3.3. Dentre eles, tem-se o material sólido que possui área superficial considerável para adsorção, chamado de adsorvente, enquanto a espécie que será adsorvida é chamada de adsorvato. Alterando as propriedades da fase líquida, como a concentração, temperatura e pH, as espécies adsorvidas podem ser liberadas da superfície do adsorvato e transferidas de volta para o meio, sendo esse processo reverso chamado de dessorção (Worch, 2012).

Em relação às tecnologias usuais, a adsorção apresenta como vantagens a maior eficiência, flexibilidade e facilidade na operação, menor custo e a possibilidade de regeneração do adsorvente e do adsorvato, apresentando potencial para a recuperação de fósforo dos efluentes sanitários (Zahed *et al.*, 2020). Assim, esse fenômeno atraiu grande interesse na última década e vários adsorventes foram desenvolvidos para remoção e recuperação de P de águas residuárias, como o lodo de tratamento de água contendo alumínio (Muisa *et al.*, 2020), quitosana (Wang *et al.*, 2022), biochar (Ou *et al.*, 2023), hidróxidos de dupla camada

(Cheng *et al.*, 2009; Feng *et al.*, 2023) e nanopartículas suspensas no meio sem propriedades magnéticas atribuídas (Zhu *et al.*, 2020; Do *et al.*, 2023).

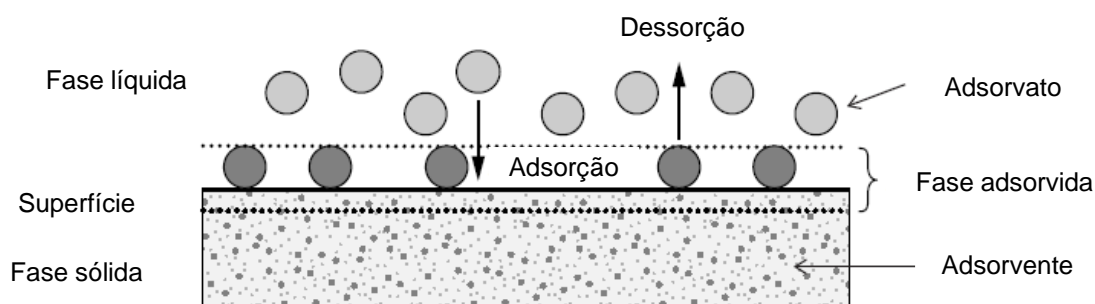


Figura 3.3 - Representação esquemática dos conceitos básicos envolvidos no processo de adsorção (Adaptado de Worch, 2012)

No entanto, são necessárias etapas adicionais de filtração ou centrifugação para separar esses adsorventes da solução aquosa, mesmo quando se trata de nanopartículas sem propriedades magnéticas. Esses materiais têm vantagens no processo de adsorção em comparação com os demais devido ao seu menor diâmetro que resulta em maior área superficial. Nascimento *et al.* (2014) enfatizam que os componentes adsorvidos se concentram na superfície externa e que a adsorção é mais favorável quanto maior for a área superficial externa em relação à massa sólida. Em outras palavras, a área superficial específica do adsorvente influencia diretamente a eficiência do processo de adsorção.

Nesse contexto, existem diversos estudos recentes na literatura que abordam o uso de nanoadsorventes magnéticos para facilitar a remoção de partículas carregadas de fósforo. Tu e You (2015) e Xu *et al.* (2016) destacam que a separação magnética é uma tecnologia mais rápida e eficaz em comparação com métodos convencionais de separação, como filtração ou centrifugação. Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017b) ressaltam que o tamanho pequeno de partículas permite a separação sólido-líquido mais rápida em gradientes de campos magnéticos mais baixos, utilizando separadores comercialmente disponíveis e eficientes, equipados com ímãs permanentes, o que elimina a necessidade de se investir em decantadores ou unidades de filtração, juntamente com os custos operacionais associados.

Além da fácil separação sólido-líquido que ocorre sob a aplicação de campo magnético, adsorventes baseados em nanomateriais magnéticos são muito atrativos, pois tendem a ser

mais eficazes devido a sua maior capacidade de adsorção de fósforo mesmo em baixas concentrações, melhor seletividade, opção de regeneração e reaproveitamento dos adsorventes, não produção de lodo residual, facilidade de operação e custos menores (Yang *et al.*, 2014; Fu *et al.*, 2020).

3.2.2. Fatores intervenientes no processo de adsorção de P

Muitos são os fatores que podem influenciar no processo de adsorção, como a área superficial do adsorvente, a acidez ou basicidade do adsorvato, as condições do meio, como o pH, a presença de íons interferentes e a temperatura. Segundo Drenkova-Tuhtan *et al.*, (2017a), a capacidade de adsorção pode aumentar significativamente com o aumento da temperatura, o que deve ser levado em consideração no caso de flutuações sazonais.

Quanto às propriedades texturais, Guerra *et al.* (2020) puderam constatar a influência da área superficial na capacidade de adsorção das nanopartículas, quando compararam amostras de nanopartículas de mesma composição e diâmetros diferentes, observando que o adsorvente de menor diâmetro médio (7,8 nm) e, portanto, maior área superficial, obteve maior capacidade máxima de remoção (71.2 mg/g) quando comparada com o de maior diâmetro (13,9 nm e 46 mg/g) para a mesma quantidade de material.

Nascimento *et al.* (2014) destacam, também, a influência do pH na adsorção, na medida em que esse fator determina o grau de distribuição das espécies químicas, ou seja, a variação do pH vai favorecer a formação de uma espécie em relação a outras. Assim, a importância do valor do pH para o processo de adsorção se dá, pois, as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos, pois, se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, uma vez que haverá repulsão eletrostática.

Para o caso do fósforo, Tu e You (2015) descrevem que em altos valores de pH sempre há competição entre íons hidroxila (OH^-) e ânions fosfato (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , e PO_4^{3-}) pelos sítios de adsorção similares e os fortes ânions hidróxidos restringem a aproximação do fosfato como consequência das forças repulsivas associadas. Isso explica a elevada captura de fósforo obtida em seus estudos sob condições ácidas (pH 2,64 e 3,44) para o nanoadsorvente bimetalico de ferrita. Uma diminuição acentuada da adsorção de fósforo de 99,9% para 9,9%

foi observada quando o pH da solução aumentou de 2,64 para 9,04, devido ao aumento no pH da solução ter resultado em aumento de cargas negativas tanto no adsorvente quanto no adsorvato, levando à intensificação da repulsão elétrica entre eles.

O valor do pH, portanto, influencia na distribuição entre as espécies de ortofosfato, de maneira que na maior parte do espectro, predominam as espécies carregadas negativamente, com exceção da faixa extremamente ácida (pH 2,7), onde mais de 20% do fosfato presente está na forma de H_3PO_4 , que não favorece a captura de fosfato por interação elétrica, como mostrado na Figura 3.4.

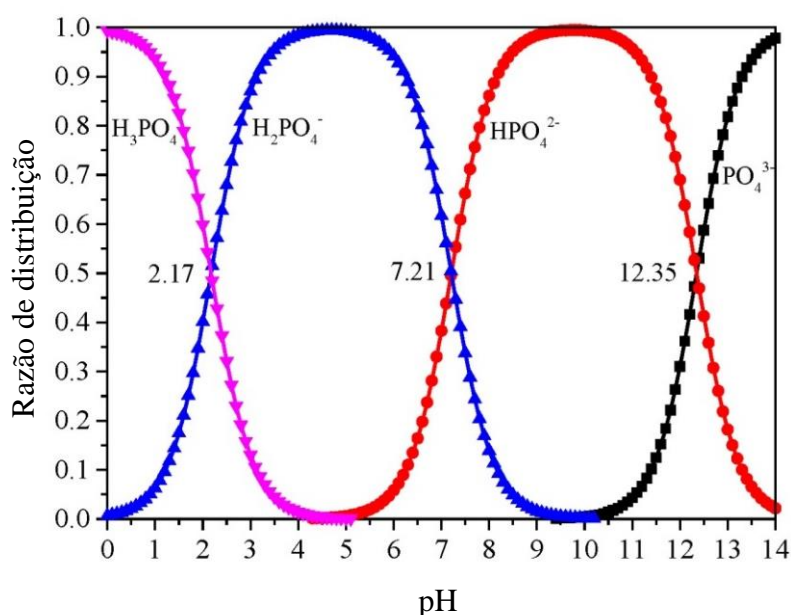


Figura 3.4 - Curva de distribuição das espécies de fosfato sob diferentes condições de pH (Shan *et al.*, 2020)

Campos *et al.* (2013) abordaram em seu trabalho que as nanopartículas core@shell bimagnéticas $CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ (utilizadas no presente estudo) possuem o pH_{pzc} de aproximadamente 7. Conseqüentemente, em valores de pH ácido, a superfície do material se tornará positivamente carregada, o que atrai os ânions fosfato. Por outro lado, em valores básicos de pH, a presença de íons fosfato negativamente carregados na solução resultará em forças de repulsão que afastam esses íons das nanopartículas, uma vez que a superfície do adsorvente também estará carregada negativamente. No entanto, se a concentração de espécies de fosfato no meio for suficientemente alta, pode ocorrer troca iônica entre essas

espécies e os grupos hidroxila (OH^-) da superfície, que é o mecanismo predominante responsável pela adsorção de P nesta região de pH (Tu e You, 2014).

Guerra *et al.* (2020) obtiveram a máxima capacidade de adsorção de fosfato (71,2 mg/g) em solução aquosa com concentração de P igual a 10 mg/L utilizando o nanoadsorvente de ferrita de cobalto em condições do meio com pH igual a 2,0 e temperatura ambiente de 25 °C. No entanto, o pH referente à condição ótima limita a aplicação do processo em escala real, pois a sua correção necessitaria de adição considerável de produtos químicos, aumentando os custos associados com a tecnologia.

Além disso, seria necessário incorporar etapa posterior à adsorção para adequar o lançamento do efluente tratado com pH ácido para que atendessem aos padrões estabelecidos pela legislação vigente, conforme previsto no artigo 21 da Resolução Conama nº 430/2011:

Para o lançamento direto de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários deverão ser obedecidas as seguintes condições e padrões específicos:

I - Condições de lançamento de efluentes:

a) pH entre 5 e 9.

Os resultados apresentados por Xu *et al.* (2016) indicam comportamento diferente para a variação do pH dentro da faixa preconizada na resolução supracitada. Em seus experimentos utilizando nanopartículas de alumínio enriquecido para a remoção de P em solução aquosa de fosfato, a eficiência de remoção se mostrou independente do pH para a faixa de valor entre 4 e 9. Para o pH igual a 10, a eficiência de remoção de fosfato caiu de 95% para cerca de 59%, provavelmente devido à lixiviação dos íons Al enriquecido das nanopartículas Al-MNP ou à precipitação do Al formando AlOH^- .

Os estudos de Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017a) abordaram ainda mais profundamente a influência do pH na remoção de P em efluentes secundários, analisando também a influência da dosagem de nanopartículas nos experimentos. Os resultados obtidos mostraram que o pH foi um fator determinante somente para a menor concentração de adsorvente testada (40 mg/L), facilitando uma alta eliminação de fosfato na faixa alcalina e resultando numa eficiência significativamente menor na faixa ácida. Porém, esse efeito não foi observado para as maiores concentrações de adsorvente, sendo que na concentração de 860 mg/L do

nanoadsorvente, o pH não teve impacto na adsorção de fosfato, que foi satisfatória em todo o espectro testado.

A conclusão obtida pelos autores de que o valor do pH não influenciava a eficiência do processo para maiores valores de concentração do adsorvente testado fornecem subsídios importantes para o emprego da adsorção com nanopartículas magnéticas, potencializada pelo fato da tecnologia ter sido testada em efluente secundário, de forma que a nanopartículas core@shell bimagnéticas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, utilizadas neste estudo, apresentam potencial para ser empregadas fora da condição ótima de pH, igual a 2.

No esgoto, existe uma grande variedade de constituintes que podem competir com os sítios disponíveis na superfície das nanopartículas. Dessa forma, alguns autores buscaram analisar a possível interferência dessas substâncias, principalmente outros íons, como foi o caso de Guerra (2020), que observou a influência negativa do sulfato, obtendo uma redução de 12,4% na eficiência de remoção de P, enquanto diversos outros íons testados, como o cloreto, carbonato e nitrato, não apresentaram influência significativa na remoção do contaminante alvo investigado pelo autor.

Nos estudos realizados por Lai *et al.* (2016) com nanopartículas core@shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, foram coletadas amostras de efluente real contendo outros íons com concentrações superiores ao PO_4^{3-} (2 mg/L), como o Cl^- (91.43 mg/L) e o SO_4^{2-} (107.75 mg/L) e a DQO ficou em torno de 40,61 mg/L. Ainda assim, com uma dosagem de 1 g/L do nanoadsorvente, a eficiência de remoção atingiu 96,5%, bem próxima àquela obtida nos ensaios realizados com água deionizada (98,3%).

Shan *et al.* (2020) abordou, além da presença de 5 ânions coexistentes com o fosfato em águas naturais e esgotos industriais, três diferentes concentrações dos íons Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} e F^- , de forma que nenhuma ou mínima influência na captura de fosfato pela nanopartícula $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2:1) foi notada pela presença desses íons, mesmo em concentração desses íons dez vezes superior ao fosfato.

Podemos observar que, dentre os estudos apresentados na Tabela 3.2, apenas dois estudos foram realizados utilizando como matriz, principalmente, efluentes de estações de tratamento de esgoto, evidenciando o caráter inovador desses estudos. Cheng *et al.* (2009)

utilizaram, em seus estudos, o lodo da ETE de Taiping - China, realizando a análise detalhada das características desse efluente, permitindo que os autores encontrassem íons em concentrações muito mais elevadas do que o fosfato, PO_4^{3-} , que ficou em torno de $20 \pm 4,10$ mg/L. Esses íons se tratavam, principalmente, do sulfato (SO_4^{2-}), cloreto (Cl^-), amônio (NH_4^+) e cálcio (Ca^{2+}), com concentrações 4 a 5 vezes maiores do que a observada para o PO_4^{3-} . Como consequência, os autores notaram que a eficiência de adsorção de P decaía consideravelmente ao longo dos ciclos de reúso das nanopartículas, possivelmente pelo acúmulo progressivo dos interferentes na superfície do material.

Já Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017a) utilizaram amostra de esgoto do efluente coletado de estação de tratamento de esgoto para educação e pesquisa na ISWA, Universidade de Stuttgart, Alemanha. Devido à eliminação prévia com sais metálicos, a concentração de P no efluente adotado era de $0,441 \pm 0,38$ mg/L, de forma que foi necessário, pelos autores, o enriquecimento dessa concentração para 10 mg/L com ácido ortofosfórico (H_3PO_4), sendo observadas também elevadas concentrações de SO_4^{2-} (84 ± 36 mg/L), Cl^- (260 ± 150 mg/L) e Ca^{2+} (89 ± 24 mg/L). Ainda assim, foi possível obter eficiência elevada na remoção de P. No entanto, quando não era incorporada a etapa preliminar de filtração do efluente, os autores precisavam elevar a dosagem de nanopartícula em 5 vezes para manter a remoção satisfatória.

Estudos como o de Xu *et al.* (2016), Shan *et al.* (2020) e Guerra *et al.* (2020) realizaram ensaios complementares com efluentes primário e secundário de ETE, com baixa concentração de P, alcançando boas eficiências de remoção, porém, sem obter, dados suficientes para os ajustes dos modelos cinéticos, o que sugere uma lacuna quanto a estudos do processo de adsorção para remoção de fósforo utilizando nanoadsorventes magnéticos em efluentes reais, principalmente nos efluentes mais complexos, como são considerados os lodos (resíduos) das ETE.

Portanto, no presente estudo buscou-se avaliar o processo de adsorção por meio de nanopartículas magnéticas utilizando o nanoadsorvente core@shell bimagnético do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_4\text{O}_3$ em matrizes reais, analisando exclusivamente os efluentes presentes nas estações de tratamento de esgoto. O estudo do processo de adsorção leva em consideração alguns critérios, que serão abordados nos próximos itens.

Tabela 3.2 - Estudos de adsorção de fósforo por nanopartículas magnéticas

Nanoadsorvente	Matriz	Capac. máx. de remoção (mg/g)	Concentração		Tempo	Referência
			ótima de nanopartículas	pH ótimo		
Zn-Al LDH ¹	Lodo de ETE	40,77	0,4 g/L	5-10	72 h	Cheng <i>et al.</i> (2009)
Fe ₃ O ₄	Aquosa	3,65	5 g/L	2,77	120 min	Tu <i>et al.</i> (2014)
CuFe ₂ O ₄	Aquosa	13,5	3 g/L	2,64	120 min	Tu e You (2015)
Fe-Si-La	Aquosa e efluente	27,2	1 g/L	5-9	10 min	Lai <i>et al.</i> (2016)
Al-MNP	Aquosa	102,2	3 g/L	4-9	30 min	Xu <i>et al.</i> (2016)
ZnFeZr@Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	ES	93,5	1 g/L	7-8	20 min	Drenkova-Tuhtan <i>et al.</i> (2017)
Fe ₃ O ₄ @CS	Aquosa	48,2	1 g/L	3	24 h	Fu <i>et al.</i> (2020)
CoFe ₂ O ₄ @γ-Fe ₂ O ₃	Aquosa	71,2	0,66 g/L	2	120 min	Guerra <i>et al.</i> (2020)
La ₂ O ₂ CO ₃ /γ-Fe ₂ O ₃	Aquosa	134,82	0,1 g/L	3,1-8	20 min	Shan <i>et al.</i> (2020)

3.2.2.1. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção permite avaliar o comportamento do processo de adsorção ao longo do tempo, fornecendo parâmetros importantes de pesquisa, como o tempo necessário para atingir o equilíbrio e informações sobre os mecanismos envolvidos no processo. Os principais modelos empregados para a análise da cinética de adsorção são os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, representados pelas Equações (3.2) e (3.3), respectivamente:

$$\frac{\delta q_t}{d_t} = K_1 \times (q_e - q_t) \quad \text{Equação (3.2)}$$

Onde:

K_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t = são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg/g);

$$\frac{\delta q_t}{d_t} = K_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação (3.3)}$$

Onde:

K_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mg.min).

Xu *et al.* (2016) determinaram a cinética de adsorção de fosfato por meio de ensaios em escala de bancada, onde o nanoadsorvente Al-MNP foi misturado com solução aquosa de fosfato em concentrações de 10, 20 e 30 mg/L , medindo a captura de fósforo ao longo do tempo. Os autores observaram que a adsorção inicial de P ocorreu rapidamente, com aproximadamente 75% do fosfato removido nos primeiros 30 minutos e remoção acima de 90% foi obtida após 2 horas. Os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram usados para o ajuste dos dados cinéticos de remoção de fosfato, sendo que o modelo de pseudossegunda ordem foi apontado como o mais provável para a adsorção de P, com valores de capacidade de remoção em equilíbrio iguais a 30,3; 43,96 e 47,62 mg P/g para as concentrações de 10, 20 e 30 mg/L , respectivamente.

Comportamento semelhante foi observado por Guerra (2020), que verificou o aumento do percentual de remoção rapidamente nos primeiros trinta minutos de contato, sugerindo a existência de uma forte interação entre a superfície dos nanoadsorventes e o P, com o

equilíbrio sendo alcançado por volta de 2 horas. Os dados experimentais de tempo de contato foram ajustados aos modelos de pseudoprimeira-ordem e pseudossegunda ordem para obtenção dos parâmetros cinéticos, sendo que o melhor ajuste correspondeu ao modelo de pseudossegunda ordem, indicando a predominância da quimissorção na cinética do processo que, como apontado anteriormente, possui maior intensidade de interação entre o adsorvente e o adsorvato em relação ao modelo de pseudoprimeira ordem.

Assim como os estudos de Xu *et al.* (2016) e Guerra (2020), Shan *et al.* (2020) observaram que a cinética de adsorção de P foi extremamente rápida, especialmente nos primeiros trinta minutos, com o equilíbrio da solução aquosa de 10 mg P/L, dosadas com 0,2 g/L de adsorvente, atingido em 120 minutos, resultando em mais de 99% de fosfato removido. Dentre os modelos típicos de ajuste para os dados cinéticos, ambos os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, apresentaram bons ajustes com os dados cinéticos experimentais. No entanto, o maior coeficiente de regressão foi observado no modelo de pseudossegunda ordem, o que indica que a adsorção de fosfato na nanopartícula utilizada pode ser governada pela quimissorção, envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato.

Além da cinética, as isotermas são parâmetros de extrema importância para o estudo do fenômeno de adsorção. Apesar de terem sido consideradas inicialmente nesse projeto, a quantidade de material disponível não foi suficiente para obtê-las, porém os seus modelos são abordados no item 3.2.2.2, com destaque para o de estudo de Guerra (2020), que os ajustou para a mesma nanopartícula empregada neste trabalho.

3.2.2.2. Equilíbrio e Isotermas de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre o projeto e análise de um processo de separação por adsorção. O equilíbrio ocorre quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, de modo que as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante. Nesse estágio, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q).

Os valores de q são obtidos por meio de balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, conforme a Equação (3.4):

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Equação (3.4)

Onde:

q : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g);

C_o : concentração inicial do adsorvato (mg/L);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

v : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

As determinações de q e C_e permitem a construção dos chamados gráficos de isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção são fundamentais para a avaliação de qualquer sistema de adsorção, pois fornecem informações sobre a capacidade do adsorvente ou a quantidade necessária para remover uma unidade de massa do poluente sob condições determinadas. Os testes para obtenção das isotermas de adsorção são realizados em condições isotérmicas, ou seja, em temperatura constante. A realização desses ensaios em diferentes valores de temperaturas permite ainda avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção.

Muitas modelos foram propostos para ajustar os dados experimentais sobre os valores obtidos de q e C_e , mas, de acordo com Tu e You (2015), as isotermas de Freundlich e Langmuir são as isotermas de adsorção mais comumente utilizadas para descrever o equilíbrio não linear. Em seus estudos, os autores ajustaram os dados experimentais obtidos em ensaios de batelada para ambos os modelos de isotermas de adsorção de P, utilizando a nanopartícula ferrita bimetálica em quatro condições diferentes de temperaturas (15, 25, 35 e 45 °C). O modelo de Langmuir resultou em um melhor ajuste do que o modelo de Freundlich, obtendo o coeficiente de determinação máximo (R^2) de 0,9816 e 0,9981 para as isotermas de Freundlich e Langmuir, respectivamente.

O modelo de Langmuir permite prever a capacidade máxima de adsorção do material. A isoterma desse modelo apresenta ainda os seguintes pressupostos (Nascimento *et al.*, 2014):

- Existe um número definido de sítios;
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A Equação (3.5) representa a equação de isoterma do modelo de Langmuir:

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação (3.5)}$$

Em que:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_{\max} : capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L/mg);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio.

Já o modelo de Freundlich é um modelo empírico e não impõe qualquer exigência de que a cobertura corresponde à formação de uma monocamada completa à medida que C_e aumenta. A equação do modelo implica que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada no desenvolvimento da equação de Langmuir.

A equação da isoterma de Freundlich é expressa pela Equação (3.6):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação (3.6)}$$

Em que:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_f : constante da capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg/g}(\text{mg/L})^{-1/n}$).

Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017a) obtiveram melhor ajuste dos dados experimentais para o modelo de Freundlich do que para o modelo de Langmuir, com R^2 assumindo valores entre

0,95 e 0,99. As isotermas de adsorção em condição de equilíbrio foram obtidas por meio de ensaios em escala de bancada com quatro diferentes temperaturas do efluente: 15, 24, 35 e 50 °C utilizando a nanopartícula ZnFeZr@Fe₃O₄/SiO₂.

O modelo de Freundlich também foi o modelo de melhor ajuste para os dados de equilíbrio a 25 °C obtidos nos experimentos realizados por Guerra (2020) para ambas as nanopartículas analisadas pelo autor, indicando a formação de multicamadas e que a superfície dos nanoadsorventes é heterogênea em termos de energia dos sítios ativos.

Segundo Guerra (2020), a adsorção em multicamadas pode ser explicada pelo modelo da dupla camada elétrica. No pH ajustado para os experimentos de equilíbrio (pH = 2), a superfície do nanoadsorvente se encontra positivamente carregada e induz um campo eletrostático que atrai os íons fosfato, 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 o campo eletrostático induzido pelo material. A formação da multicamada continuará acontecendo até a distância que a energia térmica dos íons fosfato se torne maior que a interação eletrostática existente entre os íons e a superfície do nanoadsorvente.

Guerra (2020) também avaliou o ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir e, assim como nos estudos de Tu e You (2015) e Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017), o parâmetro R² foi adotado para determinação do melhor modelo de equilíbrio para representação dos dados, apresentando, para os modelos de Langmuir e Freundlich, os valores de 0,926 e 0,994, respectivamente.

3.3. DESSORÇÃO E RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO

Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017a) destacam que uma das vantagens mais importante da remoção de fósforo pela adsorção por nanopartículas magnéticas é a possibilidade de recuperação posterior do nutriente, após a sua remoção, de maneira que essa alternativa é potencialmente atraente aos métodos convencionais de eliminação de P em ETEs. Segundo os autores, para que um adsorvente seja adequado para remoção de fósforo, deve apresentar alta capacidade de adsorção e seletividade, ser passível de fácil dessorção de P e capaz de ser recuperado e reusado eficientemente por um longo tempo.

Em seus estudos, Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017a) demonstraram a possibilidade do reúso do nanoadsorvente por meio de ensaios em escala de bancada durante 60 ciclos de adsorção/dessorção, avaliando a influência de diversos parâmetros, como a dosagem do nanoadsorvente, tempo de contato, pH, o efeito de sólidos suspensos no efluente e a frequência de lavagem das nanopartículas. Após vários testes, os autores observaram que as condições mais favoráveis para a remoção e recuperação dos fosfatos oriundos de efluentes de águas residuárias não filtradas com concentração aproximada de 10mg/L PO₄-P consistiam em dosagem de partículas de aproximadamente 5 g/L, tempo de contato de 20 minutos nas fases de adsorção e dessorção, pH de adsorção igual a 7 e pH de dessorção igual a 13, utilizando como solução de dessorção o NaOH 1M e realizando lavagem intermediária das partículas ao fim dos ciclos.

A eficiência geral, observada por Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017a), de recuperação de P após 20 ciclos foi de aproximadamente 82% (95,25% adsorção e 86% dessorção), levando a um enriquecimento de fosfato 38 vezes maior no efluente final recuperado (382 mg/L), comparado com a concentração inicial de fosfato no esgoto (10 mg/L). Essa elevada concentração permitiu a etapa final de recuperação do fosfato, que envolveu a precipitação da solução recuperada de fósforo em estruvita.

Tu *et al.* (2014) ressaltam que a alta eficiência de dessorção de fósforo dos nanoadsorventes magnéticos torna o processo de remoção econômico desde que tanto o adsorvente quanto o fósforo sejam regenerados e possam ser reciclados eficientemente. Os autores apontam que o fósforo pode ser reciclado da solução enriquecida de fósforo, após a dessorção, através de precipitação de fosfato de cálcio pela adição de CaCl₂ podendo ser usado, por exemplo, na produção de fertilizantes agrícolas à base de fósforo. Os autores testaram a dessorção das nanopartículas carregadas de fósforo com solução NH₄OH.

A adição de produtos químicos contendo cálcio para a recuperação de P foi abordada também por Lai *et al.* (2016), que utilizaram o NaOH para dessorvê-lo da superfície da nanopartícula Fe-Si-Al. Os autores ressaltaram que essa etapa resulta num efluente cáustico com elevada concentração do nutriente, mas que o fósforo poderia ser precipitado com fosfato de cálcio para ser usado como fertilizante, enquanto a solução alcalina poderia ser neutralizada adicionando ácido sulfúrico antes de seu descarte.

Outros reagentes também são utilizados com a finalidade de dessorver o fósforo das nanopartículas, conforme encontrado em outros estudos, onde o resumo das condições operacionais empregadas na dessorção estão presentes na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Estudos de dessorção de P em nanopartículas magnéticas

Nanopartícula	Solução	Conc.(mol/L)	pH	Tempo (min)	Referência
Fe ₃ O ₄	NH ₄ OH; NaOH	0,01	-	30	Tu <i>et al.</i> (2014)
Fe-Si-Al	NaOH	3	-	24h	Lai <i>et al.</i> (2016)
Al-MNP	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,05	-	5	Xu <i>et al.</i> (2016)
ZnFeZr@Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	NaOH	1	13	20	Drenkova-Tuhtan <i>et al.</i> (2017)
Fe ₃ O ₄ @CS	NaOH	0,05	-	6h	Fu <i>et al.</i> (2020)
CoFe ₂ O ₄ @ γ -Fe ₂ O ₃	NaOH	0,01	-	-	Guerra <i>et al.</i> (2020)

É importante ressaltar que dentre os estudos apresentados na Tabela 3.3, apenas o de Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017) utilizou como matriz dos ensaios efluentes reais de estações de tratamento de água e essa pode ser a explicação para o emprego da maior concentração de nanopartículas e, também, da concentração mais alta de solução de dessorção em relação aos demais estudos. Esses aspectos foram levados em consideração para a presente pesquisa, uma vez que os ensaios foram realizados com efluentes reais da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte, utilizando a nanopartícula do tipo core@shell CoFe₂O₄@ γ -Fe₄O₃, que serão aprofundadas no item 3.4.

3.4. NANOPARTÍCULAS CORE@SHELL CoFe₂O₄@ γ -Fe₄O₃

Nanopartículas são partículas que possuem o tamanho na ordem entre 1-100 nanômetros. Essas partículas apresentam grande área superficial, o que lhes confere, em muitos casos, excelentes propriedades de adsorção de substâncias orgânicas, metais (Quina, 2004) e de outras substâncias inorgânicas, como é o caso do fósforo. As nanopartículas core@shell são aquelas que compreendem um núcleo, material interno, e uma casca, material da camada externa. As propriedades dos materiais do núcleo e da camada externa podem ser bem diferentes, o que tornam essas partículas altamente funcionais com propriedades modificadas (Chaudhuri e Paria, 2012).

O nanoadsorvente objeto deste estudo trata-se de nanopartículas core@shell bimagnéticas do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_4\text{O}_3$, que correspondem a núcleo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), recoberto com uma camada de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_4\text{O}_3$), conforme ilustra a Figura 3.5. Enquanto a ferrita de cobalto possui magnetização de saturação ambiente elevada quando comparada a outras nanoferritas, a fina camada superficial de maguemita confere estabilidade química de longo termo, prevenindo a dissolução do nanoadsorvente em meio ácido, fator que tornaria inviável sua utilização (Oliveira, 2016).

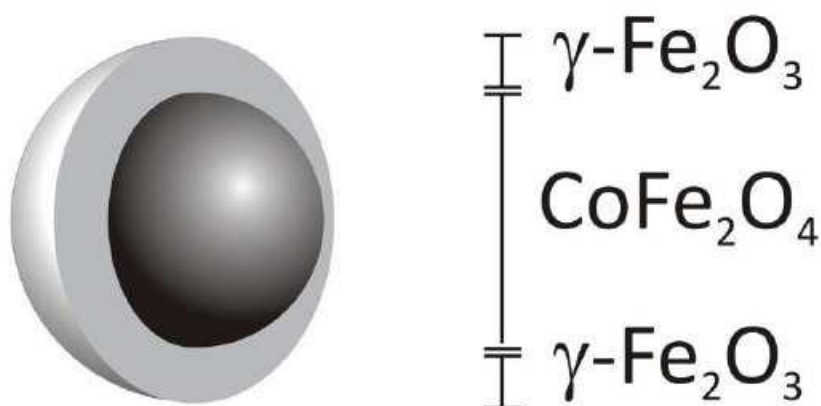


Figura 3.5 – Estrutura da nanopartícula core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_4\text{O}_3$: núcleo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) e camada superficial de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_4\text{O}_3$) (Medeiros, 2014).

A utilização de nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_4\text{O}_3$ para remoção de poluentes presentes em águas residuárias já foi analisada por outros autores. Campos *et al.* (2019) investigaram o seu uso para remoção de cromo hexavalente Cr(VI) de meios aquosos por meio do processo de adsorção. Os autores realizaram ensaios em escala de bancada com solução aquosa enriquecida de Cr(VI) sob diversas condições experimentais de pH e concentração inicial do adsorvato, concluindo que o Cr(VI) foi eficientemente removido da solução, sendo comprovado, também, a capacidade de reuso das nanopartículas, um importante aspecto no emprego da tecnologia de adsorção com nanopartículas magnéticas.

Guerra *et al.* (2020) estudando a remoção de fósforo em escala de bancada com soluções aquosas enriquecidas com fosfato, analisaram diversas condições do meio e características

das nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_4\text{O}_3$ que favoreceram a remoção de P, como o pH do meio e o diâmetro das nanopartículas. As evidências obtidas pelos autores mostram elevada capacidade do nanoadsorvente para a remoção de fosfato, tendo sido alcançando percentuais de remoção acima de 90%. O resumo das principais condições testadas e dos valores ótimos obtidos estão presentes na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Resumo das condições experimentais de Guerra *et al.* (2020)

Parâmetro	Condições testadas	Condição “ótima”
pH	2-10	2
Concentração inicial de P	5-130 mg/L	10 mg/L
Agitação	200 rpm	200 rpm
Massa de nanopartículas	10 mg	10 mg
Tempo de contato	0-180 minutos	120 minutos
Temperatura	25-50 °C	50 °C

Os resultados obtidos por Guerra *et al.* (2020) precederam experimentos com o efluente secundário de estação de tratamento de esgoto. Nessas análises, não houve ajuste do pH, mantendo o seu valor originalmente em 7,5 e a estratégia adotada pelos autores para compensar o efeito do pH no processo foi aumentar a dosagem do nanoadsorvente, duplicando o seu valor. Dessa forma, obteve-se aumento considerável na eficiência de remoção de P, saltando de um valor próximo a 40% para algo em torno de 70% de eficiência de remoção de fósforo.

Ressalta-se que os ensaios com efluente secundário realizados por Guerra *et al.* (2020) foram apenas testes preliminares para analisar a possível interferência de outros constituintes presentes no efluente. A partir dos resultados obtidos, no entanto, observou-se que as partículas apresentavam afinidade pelo P e boa performance para a sua remoção mesmo na presença de possíveis interferentes, como a matéria orgânica e ânions competidores e, que o material apresenta um grande potencial para ser aplicado na remoção de fósforo em efluentes do tratamento de esgoto.

Além do efluente secundário, Monteiro (2020) realizou ensaios com o efluente clarificado das centrífugas desaguadoras de lodo anaeróbio digerido anaerobiamente da ETEB Norte,

mostrando que apesar desse líquido possuir pH básico, era possível alcançar certa fração de remoção. É importante mencionar que o efluente clarificado corresponde ao líquido remanescente da etapa de separação sólido-líquido, empregada para reduzir o volume de lodo produzido na ETE. Nesse efluente estão presentes os constituintes removidos do afluente à estação, bem como os produtos e reagentes aplicados ao longo do tratamento.

Mantendo o pH inalterado e a mesma dosagem de 10 mg utilizada por Guerra *et al.* (2020), a remoção alcançada por Monteiro (2020) no efluente das centrífugas desaguadoras de lodo digerido anaerobiamente foi de 18%, conforme apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros analisados e resultados de ensaios de adsorção de fósforo com efluente clarificado das centrífugas (Adaptado de Monteiro, 2020).

Matriz	pH	Dosagem	Fósforo	Fósforo	Remoção média
		Nanoadsorvente (mg/L)	inicial (mg/L)	Remanescente (mg/L)	
Centrífuga	8,25	0,66	126,00	103,50	18%
Decantador Secundário	7,47	0,66	10,00	2,96	70%
Decantador Primário	8,02	0,66	17,53	8,68	51%

Nota-se que a eficiência de remoção de P no efluente da centrífuga é inferior aos valores de remoção nos efluentes primário e secundário. No entanto, a concentração inicial de fosfato é muito superior do que nos demais efluentes, o que pode resultar em maior percentual de fósforo removido para a mesma dosagem de nanopartículas. Esse cenário motivou investigação mais profunda no comportamento dos efluentes antes dos experimentos de adsorção e todas essas etapas estão detalhadas na sequência, no Capítulo 4 - Metodologia.

4. METODOLOGIA

A metodologia adotada para atingir os objetivos propostos no presente trabalho foi dividida em duas etapas principais. A primeira etapa se baseou na Estação de Tratamento Brasília Norte, com a caracterização da unidade e de seus efluentes em relação à concentração de fósforo. A segunda parte consistiu nos ensaios de adsorção com as nanopartículas core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ bimagnéticas para avaliar a remoção de fósforo. A Figura 4.1. apresenta uma síntese com as principais atividades realizadas em ambas as etapas.

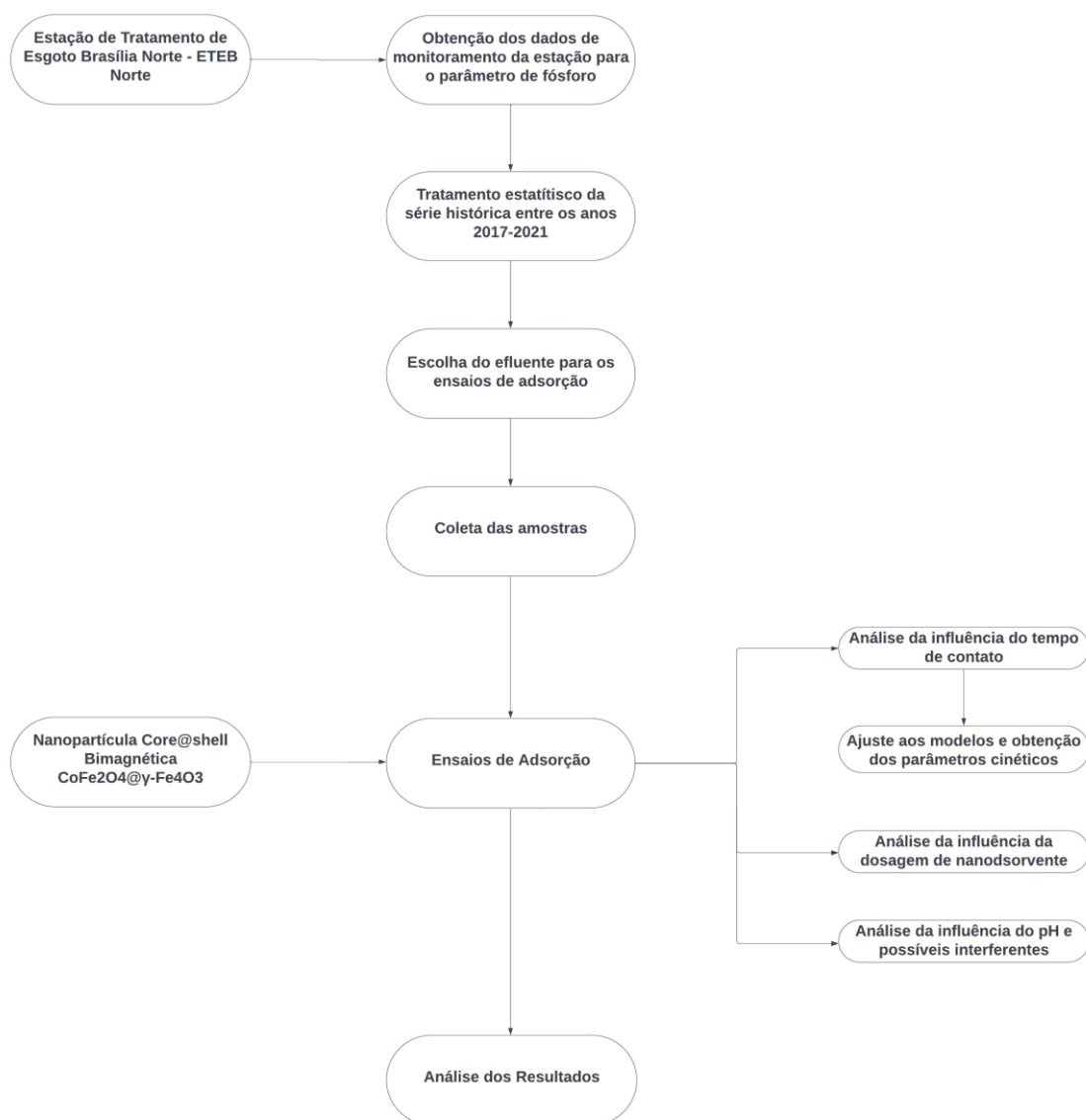


Figura 4.1 – Etapas metodológicas do trabalho

4.1. ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO BRASÍLIA NORTE

A Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte – ETEB Norte está localizada em Brasília - Distrito Federal, ao final da Asa Norte e às margens do Lago Paranoá. Segundo a Caesb (2020), a ETE Brasília Norte atende, atualmente, à uma população de cerca de 260.000 habitantes, recebendo o efluente gerado pelas seguintes regiões administrativas: Asa Norte, Vila Planalto, parte da área central de Brasília, Lago Norte, Taquari, Vila Estrutural, Vila Varjão e Torto, que correspondem à área em destaque no mapa da Figura 4.2.

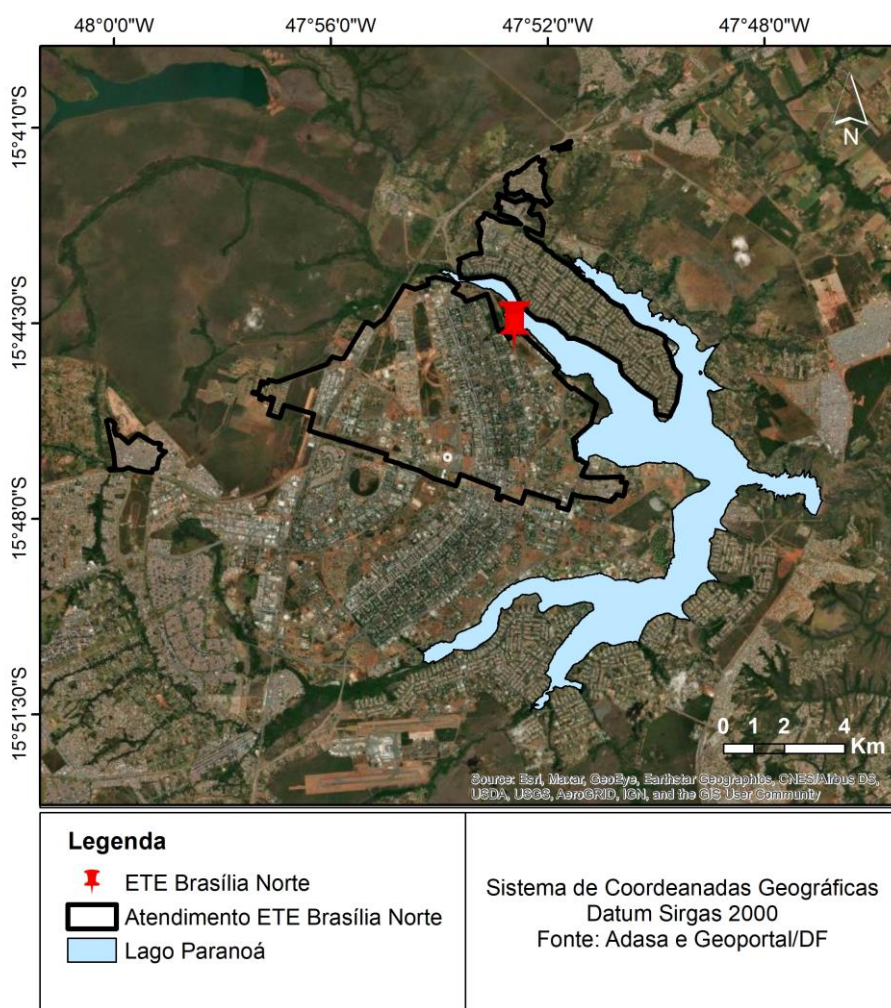


Figura 4.2 - Localização e área de atendimento da ETE Brasília Norte

A ETEB Norte iniciou a sua operação em 1969 para atender a cerca de 75.000 habitantes e tratar 260 L/s de esgoto pelo processo de lodos ativados convencional. Essa tecnologia, porém, não era suficiente para a remoção eficiente de nutrientes do esgoto que recebia,

lançando no lago Paranoá efluente tratado com concentrações elevadas de fósforo e nitrogênio. Somado a isso, o despejo clandestino de esgoto doméstico no lago Paranoá levou ao episódio de eutrofização desse corpo hídrico nas décadas de 1970 e 1980, quando o lago passou por um processo acelerado de enriquecimento de nutrientes com ocorrência severa do afloramento de algas (Batista, 2015; PDSB, 2017).

Assim, foram realizados estudos de ampliação e modernização para tratamento em nível terciário, contando com a remoção dos nutrientes fósforo e nitrogênio. A nova planta foi inaugurada em 1994 com capacidade para tratar uma vazão média de 920 L/s (PDSB, 2017). Segundo a Adasa (2016), a ETEB Norte trabalha atualmente com uma carga de 55 a 60% da carga hidráulica de projeto, enquanto a carga orgânica já chega a 100% da projetada.

A alternativa tecnológica resultante para a ETEB Norte foi a tecnologia desenvolvida na África do Sul - processo Bardenpho de cinco estágios (PHOREDOX) - que insere adaptações no processo de lodos ativados convencional através da manipulação apropriada dos reatores biológicos, criando condições para o aparecimento no processo de determinados microrganismos, que promovem a remoção elevada de nitrogênio e fósforo (Nakazato, 2005).

Segundo Bertolossi (2019), a remoção biológica de fósforo na Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte, apesar de eficiente não era completa e, portanto, o efluente apresentava ainda teores residuais de fósforo incompatíveis com a carga máxima admissível para lançamento no Lago Paranoá, sendo necessária a incorporação de etapa posterior para a completa remoção de nutrientes.

Atualmente, o tratamento biológico na ETE Norte é seguido de polimento final, que consiste no processo de flotação por ar dissolvido, precedido das etapas de coagulação com sulfato de alumínio e floculação com adição de polieletrólito aniônico. Com isso, o residual de sólidos em suspensão e fósforo total presentes na fase líquida efluente do decantador secundário (sobrenadante) são removidos para que a qualidade do efluente final da estação de tratamento atenda aos limites da legislação brasileira, incluindo a local, e possa ser lançado no Lago Paranoá (Bertolossi, 2019).

O tratamento ainda conta com as etapas de tratamento preliminar (gradeamento e desarenador) para a remoção de materiais grosseiros, decantador primário para remoção de sólidos sedimentáveis e decantador secundário, onde ocorre nova separação de fases e parte dos sólidos retorna ao reator biológico.

A outra parte do lodo biológico separado no decantador secundário é encaminhado para o adensador por flotação (ADF) e posteriormente para os digestores anaeróbios, assim como o lodo gerado no decantador primário que passa pelos adensadores de lodo por gravidade (ADG) antes de ir para os digestores anaeróbios, que têm a função de estabilizar a matéria orgânica e favorecer a etapa posterior de desidratação ou desaguamento, como apresentado na Figura 4.4, em que foram destacadas as unidades de tratamento da fase sólida e seus respectivos caminhos ao longo da estação.

O tratamento da fase sólida engloba as diversas unidades que recebem os lodos produzidos nas etapas de tratamento de esgotos e compreende as fases de adensamento, digestão, condicionamento e desaguamento (Batista, 2015). Assim, o lodo estabilizado é encaminhado para a etapa de condicionamento químico e desidratação mecanizada para reduzir o seu volume, facilitando a sua disposição final. Nesta etapa, realizada na ETE Brasília Norte por meio centrífugas rotativas, com o auxílio de polímeros catiônicos, nova separação sólido-líquido é realizada, gerando o resíduo sólido (torta) e o efluente líquido clarificado.

Espera-se que em ambos os resíduos haja presença considerável de fósforo, uma vez que este nutriente foi alvo de remoção em várias das etapas do tratamento. O lodo desidratado tem como destinação final a recuperação de áreas degradadas ou o uso agrícola, uma vez que pode contribuir para o enriquecimento do solo. Por outro lado, a fração líquida é recirculada para o início do tratamento após passar por uma nova etapa de remoção de P e, apesar dessa técnica impedir o lançamento direto desse efluente no corpo receptor, ela contribui para o aumento da carga de nutrientes a ser removida na ETE.

4.2. MONITORAMENTO DE FÓSFORO NA ETE BRASÍLIA NORTE

A vazão de esgoto afluente à ETE Brasília de aproximadamente 560 L/s segundo a Caesb (2022), constitui-se como a principal carga de fósforo afluente à estação. No entanto, há ainda outros aportes que contribuem para a composição da vazão de tratamento na estação

e, conseqüentemente, para o aumento da carga de fósforo de alimentação da ETE Brasília Norte.

Um desses aportes corresponde à corrente do tanque de equalização, responsável pela regularização da vazão afluente, atenuando os valores de pico que ultrapassam 920 L/s na estação; outra contribuição provém do efluente das centrífugas gerado na etapa de desidratação do lodo gerado na estação, que é recirculado ao início do tratamento após passar pelo decantador adensador com adição de cal (DAD) e, por fim, contribui também o líquido sobrenadante do lodo excedente dos reatores biológicos, adensados por flotação (ADF).

Sendo um parâmetro de grande importância no cenário da ETE Brasília Norte, a Caesb realiza análises periódicas para medir a concentração de P nos principais pontos do tratamento, dentre eles: afluente à estação (a), afluente ao tratamento primário (b), afluente aos reatores (c), efluente do tratamento biológico (d), efluente final (e), efluente da centrífuga desaguadora de lodo digerido anaerobiamente (f), sobrenadante do DAD (g) e sobrenadante do ADF (h), representados na Figura 4.3.

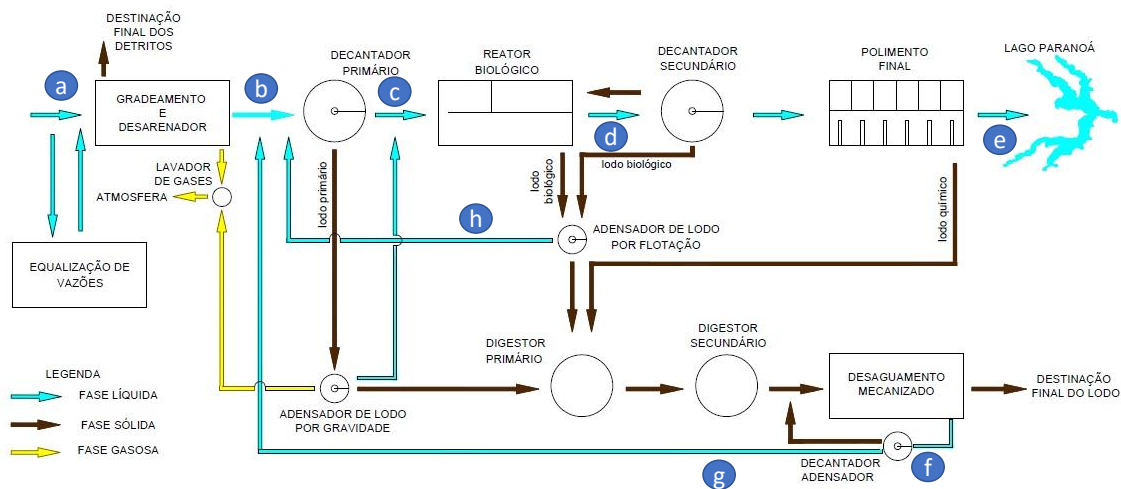


Figura 4.3 - Fluxograma da ETE Brasília Norte e pontos de monitoramento de fósforo (Adaptado de Bertolossi, 2019)

A periodicidade das análises de fósforo nos pontos (a) até (e) é de 30 minutos, com a medição de ortofosfato realizada de forma automática por equipamento em linha da Hach. Já nos pontos (f), (g) e (h), que correspondem ao efluente das centrífugas, sobrenadante do DAD e sobrenadante do ADF, respectivamente, a análise de fósforo total é feita de forma manual, com periodicidade semanal, pelo laboratório da estação.

Para a realização deste trabalho, a Caesb forneceu os dados de monitoramento nos 8 pontos listados na Figura 4.3, com a série histórica do fósforo entre os anos de 2017 e 2021, além do lodo produzido e a vazão tratada na estação nesse período. Ressalta-se que foi considerado no ponto (f) apenas as análises realizadas para centrífuga Jumbo, pois o monitoramento de seu efluente clarificado compreende toda a série histórica de dados disponibilizada pela Caesb (2017 a 2022).

Atualmente, a etapa de desidratação na ETE é realizada com o emprego de duas centrífugas, porém, a segunda, da marca Pieralisi, foi incorporada à estação somente em 2022, quando a prensa desaguadora deixou de ser utilizada pela estação. Não havendo, portanto, dados suficientes para a análise da série histórica da centrífuga Pieralisi e nem relevância para análise do efluente da prensa, seus dados não foram abordados no presente trabalho.

Com essas informações, foi possível realizar análises aprofundadas sobre a concentração de P ao longo da estação, principalmente quanto a eficiência de remoção ao longo e final do tratamento, calculados por meio da Equação (4.1):

$$R (\%) = \frac{c_f - c_i}{c_i} \times 100 \quad \text{Equação (4.1)}$$

Através de análises estatísticas empregadas no trabalho para caracterizar os efluentes da ETE Brasília Norte, foi possível também selecionar o efluente com maior potencial para a recuperação de P. Assim, conforme citado anteriormente, o presente estudo apresenta proposta para remoção do fósforo remanescente no efluente da centrífuga desaguadora de lodo digerido anaerobiamente, a partir do processo de adsorção com nanopartículas core@shell bimagnéticas do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, visando reduzir a carga de P que é recirculada ao início do tratamento e, conseqüentemente, o consumo de energia e produtos químicos destinados a esse fim, permitindo também a recuperação desse elemento presente no efluente.

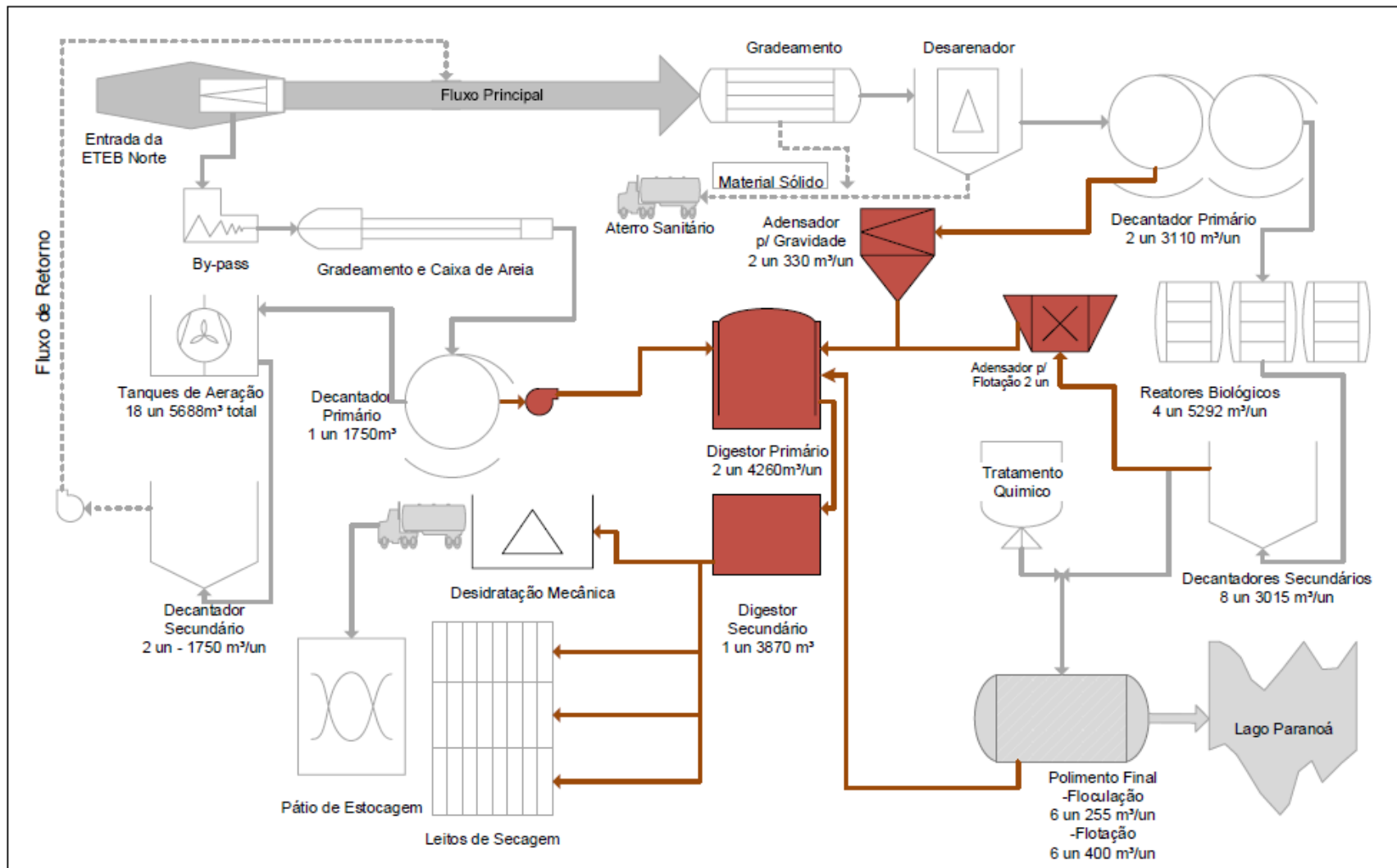


Figura 4.4 - Fluxograma da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte - Tratamento da fase sólida (Batista, 2015)

4.3. COLETA DO EFLUENTE

As coletas de efluente foram realizadas na Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte. Todas as outras etapas experimentais, incluindo as análises físico-químicas e os experimentos em batelada e em escala de bancada, foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília.

A coleta das amostras foi realizada na saída do efluente clarificado da centrífuga Jumbo da ETE Brasília Norte (Figura 4.5), responsável pela desidratação de parte do lodo digerido anaerobiamente na reatores anaeróbios da estação. Como citado na descrição da ETE Brasília Norte, o lodo gerado em todas as etapas da estação é encaminhado à etapa de desidratação, que é realizada em duas centrífugas. A centrífuga Jumbo tem prioridade para operar quando é necessário o uso de apenas uma delas e, por esse motivo, foi escolhida para a coleta.



a)

b)

Figura 4.5 - Centrífuga Jumbo da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte: a) Estrutura da centrífuga onde foi coletado o efluente clarificado utilizado nos ensaios de adsorção b) saída do efluente clarificado e utensílio de coleta das amostras.

Para garantir a representatividade da amostra coletada de efluente das centrífugas, a amostragem foi feita de forma composta. Assim, para um volume total de 2 litros de amostra, foram coletados 0,5 L de líquido clarificado quatro vezes, em intervalos regulares, ao longo do dia de operação na estação, seguindo procedimento similar ao adotado pelo laboratório da ETEB Norte. Segundo a American Public Health Association (APHA, 2017), as vantagens da amostragem composta incluem redução da análise de um grande número de amostras, amostras mais representativas de matrizes heterogêneas e tamanho de amostra maiores quando as quantidades de amostras para teste são limitadas.

Seguindo as recomendações do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA, 2017), a temperatura e o pH das amostras foram analisados imediatamente após a coleta, pois são parâmetros sujeitos a mudanças significativas. No Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da Universidade de Brasília (UnB), toda a amostra foi filtrada à vácuo utilizando membranas de fibra de vidro pré-lavadas com água destilada, com diâmetros dos poros de 45 micrometros para prevenir efeitos negativos dos sólidos suspensos no processo de adsorção e a interferência dessas partículas nas análises espectrofotométricas e, aquela que não foi imediatamente utilizada, foi armazenada até o prazo máximo de 48 horas em local refrigerado e temperatura inferior a 6 °C para preservação das características iniciais. Uma hora antes da sua utilização, as amostras foram colocadas em temperatura ambiente para aclimação antes de serem utilizadas nos ensaios.

Ressalta-se ainda que as amostras de efluente clarificado das centrífugas desaguadoras de lodo digerido anaerobiamente foram coletadas em frascos de polietileno lavados com solução de ácido clorídrico 10% (HCl) para não haver interferências de P residual, encontrados nos detergentes convencionais, nas análises a serem realizadas e remover qualquer concentração de outros possíveis interferentes, como a matéria orgânica.

Então, prosseguiu-se com os ensaios de adsorção de P com uso de nanopartículas core@shell bimagnéticas do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sintetizadas para este estudo conforme descrito no item 4.4.

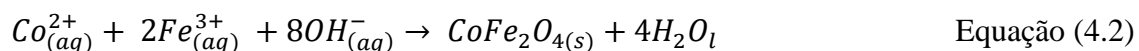
4.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

Os nanoadsorventes bimagnéticos core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, utilizados nos ensaios de adsorção, foram sintetizados pelo Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da UnB por meio do método hidrotérmico com a coprecipitação de íons metálicos em meio alcalino, a partir da metodologia descrita por Oliveira (2016) e descrita a seguir.

Na síntese do nanoadsorvente, soluções aquosas de 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 NH_3 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 minutos, obtendo, após essa etapa, o núcleo de ferrita de cobalto das nanopartículas magnéticas.

Depois de sintetizadas, as nanopartículas de ferrita de cobalto foram lavadas com água deionizada. Então, 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 solução de NaOH com concentração de 2 mol/L por um período de 12 horas. 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 (4.2):



Após a síntese, as nanopartículas de ferrita de cobalto passaram por um tratamento químico para que sua superfície se torne estável em pH ácido. A metodologia dessa etapa consistiu no tratamento das nanopartículas de ferrita de cobalto com solução de nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) de concentração 0,5 mol/L. O sistema permaneceu sob fervura por 15 minutos e, em seguida, o nanoadsorvente foi submetido a várias lavagens com água destilada e acetona. O resultado do tratamento de superfície foi a formação de camada externa de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que protege a nanopartícula de ferrita de cobalto da dissolução em meio ácido.

Após esse processo, o precipitado foi seco, macerado com auxílio de almofariz e pistilo, resultando nos nanoadsorventes empregados no presente estudo. A representação do processo de síntese das nanopartículas core@shell pode ser vista na Figura 4.6.

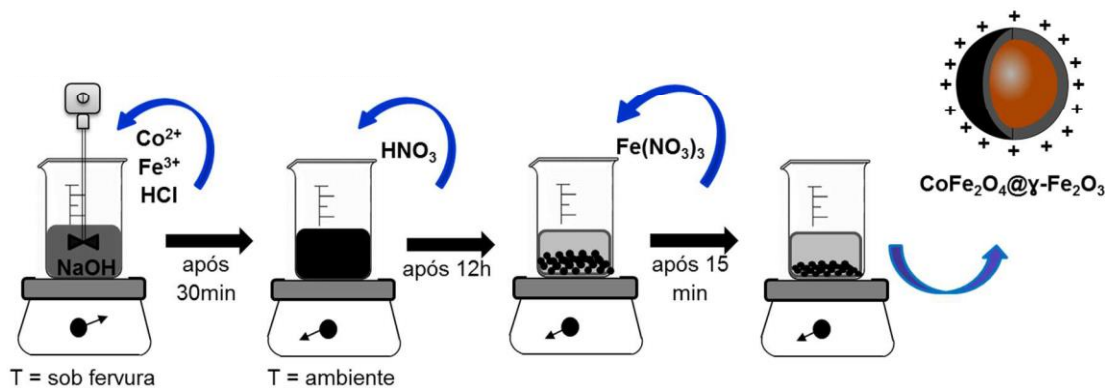


Figura 4.6 - Esquema representativo da síntese das nanopartículas core@shell bimagnéticas utilizadas no presente trabalho (adaptado de Guerra, 2020)

Já os ensaios de caracterização se deram por meio de análises de Difração de Raio X (DRX), realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da UnB e caracterização magnética, realizada pelo Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física, também da Universidade de Brasília, e permitiu obter o tamanho e as características magnéticas da nanopartícula, como a susceptibilidade magnética e a magnetização.

4.5. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.5.1. Análises físico-químicas

As análises físico-químicas consistiram em caracterizar o líquido clarificado das centrífugas quanto aos parâmetros de interesse e utilizando os métodos listados na Tabela 4.1. Todas as análises foram realizadas após as coletas e antes dos experimentos de adsorção, com exceção do fósforo reativo e fósforo total, que foram medidos também após os ensaios, para avaliar a eficiência de remoção de P pelas nanopartículas.

Tabela 4.1 – Parâmetros de caracterização físico-químicos, métodos e equipamentos utilizados.

Parâmetro	Unidade	Método Analítico	Padrão APHA /Referência	Equipamento utilizado
pH	-	Potenciométrico	APHA 4500 H ⁺ B	pHmetro (ORION 210 A+)
Fósforo Reativo	mg/L	Colorimétrico	APHA 4500-P.E	Espectofotômetro (HACH DR 2800)
Fósforo Total	mg/L	Colorimétrico	APHA 4500-P.5, E	Espectofotômetro (HACH DR 2800)
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	mg O ₂ /L	Colorimétrico	APHA 5220-D	Espectofotômetro (HACH DR 2800)
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	Gravimétrico, 105 °C	APHA 2540-B	Estufa

4.5.2. Delineamento experimental dos ensaios de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em escala de bancada com base na metodologia descrita por Guerra (2020), que avaliou a remoção de P por adsorção com nanopartículas de mesma composição das utilizadas no presente trabalho, porém com características distintas quanto ao diâmetro dos nanomateriais. Outros fatores também se diferenciam dos experimentos realizados por Guerra *et al.* (2020), principalmente em relação ao meio de estudo, e as principais condições experimentais de ambos os trabalhos estão descritas na Tabela 4.2, permitindo entender quais foram as condições em comum e as que se distinguiram na realização dos ensaios.

Tabela 4.2 - Condições experimentais empregadas nos estudos de Guerra (2020) e no presente estudo

Parâmetro	Guerra (2020)	Presente Estudo
Nanopartícula	CoFe ₂ O ₄ @ γ -Fe ₄ O ₃	CoFe ₂ O ₄ @ γ -Fe ₄ O ₃
Diâmetro do nanoadsorvente	7,8 nm e 13,9 nm	14,6 nm
Matriz	Solução aquosa	Efluente da centrífuga
Concentração inicial de P	10 mg PO ₄ ³⁻ /L	56,71 ± 26,88 PO ₄ ³⁻ /L
Volume de amostra (matriz)	15 mL	50 mL
Dosagem de nanoadsorvente	0,67 g/L	0,025 a 2 g/L
Tempo de contato	180 minutos	180 minutos
pH	2-10	2, 7-8

O pH foi outro fator que se diferenciou entre os estudos listados na Tabela 4.2. Enquanto Guerra (2020) realizou ensaios para a ampla faixa compreendida entre 2-10, no presente trabalho optou-se por mantê-lo em sua condição natural, uma vez que a correção para o valor de pH ótimo (pH = 2) obtido por Guerra (2020) exige etapa prévia e posterior de correção, com o consumo elevado de produtos químicos e não é viável no cenário das estações de tratamento de esgoto. Ainda assim, foi realizado um ensaio com a condição de pH = 2, para avaliar o nível de interferência desse parâmetro na remoção de P por adsorção com nanoadsorventes.

A concentração inicial de fosfato foi outro parâmetro que se manteve inalterado para a realização dos ensaios deste estudo, motivada, também, pelo cenário encontrado na realidade

da operação da ETE Brasília Norte. Assim, valores médios de $56,71 \text{ mg PO}_4^{3-}$ foram obtidos com as análises, 5 vezes superior ao adotado por Guerra (2020).

Por se tratar de matriz real e para obter maior representatividade nas amostras coletadas, o volume da matriz efluente usado nos ensaios foi elevado de 15 mL (Guerra, 2020) para 50 mL. Assim, foram utilizados Erlenmeyer de 250 mL, permitindo que a agitação fosse completa dentro do frasco. Então, nos Erlenmeyer contendo o efluente clarificado, foram adicionados os nanoadsorventes magnéticos, conforme condições pré-determinadas de concentrações para cada um dos testes (0,025 a 2 g/L), em triplicata. Posteriormente, prosseguiu-se com a metodologia adotada por Guerra *et al.* (2020), onde os Erlenmeyer foram colocados em um agitador horizontal modelo SI 600 R (GMI), mostrado na Figura 4.7, com agitação constante de 200 rpm.



Figura 4.7 - Realização de ensaio em agitador horizontal modelo SI 600R (GMI) com controle de temperatura a 25 °C no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA/UnB)

Passados os tempos de contato pré-selecionados (0-180 minutos) para cada condição experimental descrita no item 4.3.2.2, foi induzido um campo magnético por meio de um ímã em cada Erlenmeyer por 15 minutos com o intuito de separar do meio as partículas magnéticas com fosfato adsorvido, como mostrado na Figura 4.8.



Figura 4.8 - Etapa de separação das nanopartículas após os ensaios de adsorção com aplicação de campo magnético com ímã convencional do LSA/UnB.

Na Figura 4.9 encontra-se a representação ilustrativa dos ensaios de adsorção em batelada que foram realizados.

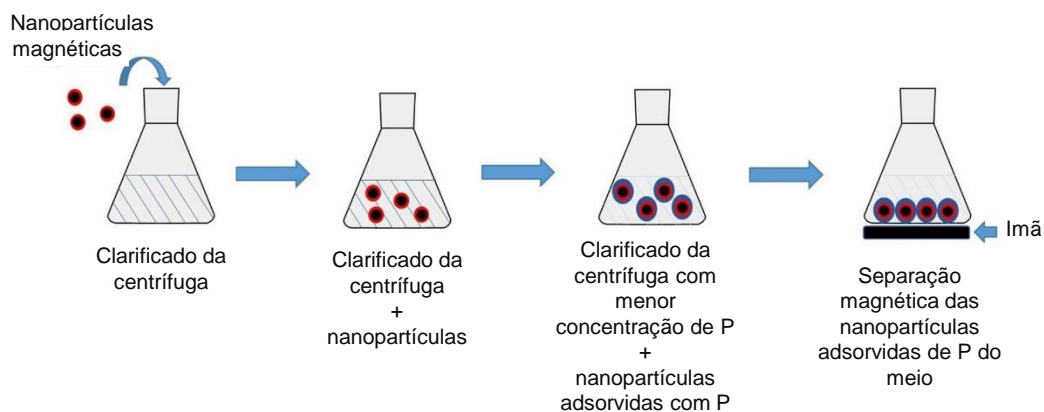


Figura 4.9 – Esquema geral dos ensaios de adsorção em batelada utilizando solução aquosa (Adaptado de Guerra, 2020).

Ao todo, foram realizados 86 ensaios de adsorção em triplicata, sob diferentes condições de pH, concentração inicial de P e dosagem de nanopartícula. No total, foram utilizados 5,3 g do nanomaterial, que correspondeu a toda alíquota disponível para este estudo.

Todos os experimentos foram realizados sob controle temperatura a 25 °C, ajustadas no equipamento de agitação. Ao fim dos ensaios, alíquotas de 10 mL foram retiradas do efluente tratado para a análise da concentração residual de fósforo reativo por meio da espectrofotometria, utilizando o método do ácido ascórbico no equipamento Hach DR 2800, com o comprimento de onda ajustado para 800 nm e leitura na faixa entre 0-2,5 mg/L PO₄³⁻, necessitando de diluição (fator 1:100) das alíquotas retiradas. Etapa adicional de digestão pelo método do persulfato de potássio foi necessária para a análise de fósforo total pelo mesmo equipamento, com leitura na faixa de 0-3,5 mg/L PO₄³⁻ (Hach Company, 2007).

Nos ensaios de adsorção e nas análises de fosfato foram utilizados os métodos de controle de qualidade previstos no Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (AWWA, 2017): Branco do Método, Matriz Fortificada de Laboratório (LMF) e Duplicata da Matriz Fortificada de Laboratório (LMFD). Assim, era possível ter maior controle sobre os experimentos, uma vez que a análise de fosfato é sensível a contaminações, e garantir a confiabilidade das análises realizadas.

4.5.2.1. Influência da dosagem de nanopartículas

Nesta etapa, quatro valores de dosagem pré-definidos de nanopartículas de 2,5, 25, 50 e 75 mg foram aplicados em 50 mL de efluente, correspondendo a concentrações de 0,05; 0,5; 1 e 1,5 g/L, respectivamente. A dosagem do nanoadsorvente foi testada em ampla faixa de valores de (0,5 a 1,5 g/L) para avaliar a influência que esse parâmetro possui no fenômeno de adsorção, levando em consideração que, como citado anteriormente, os ensaios de adsorção foram realizados diferente das condições ótimas obtidas por Guerra et al. (2020), que utilizou dosagem 0,67 g/L para a remoção de fósforo com nanopartículas core@shell CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃ em solução aquosa e que o aumento da concentração pode compensar esse fator, atingindo percentuais satisfatórios de remoção de P.

Essa faixa abrange a grande maioria dos valores ótimos de concentração obtidos nos estudos apresentados na Tabela 3.2. (Cheng *et al.*, 2009; Lai *et al.*, 2016; Drenkova-Tuhtan *et al.*, 2017; Fu *et al.*, 2020; Guerra *et al.*, 2020 e Shan *et al.*, 2020), sendo menor apenas do que a concentração adotada por (Tu *et al.*, 2014; Tu e You, 2015 e Xu *et al.*, 2016), visto a concentração utilizada por esses autores demandaria elevado consumo de material ou o uso de amostras de efluente clarificado não representativas.

Tendo sido observado que a dosagem de nanopartículas não foi suficiente para atingir percentual de remoção satisfatórios nos ensaios de adsorção, a dosagem foi elevada para 2000 mg/L com a redução do volume dos ensaios para 25 mL e manutenção da dosagem em 50 mg, o que possibilitou atingir valores aceitáveis de captura de P pelos nanoadsorventes.

4.5.2.2. Influência do tempo de contato

O tempo de contato para os ensaios variou entre 0, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos, levando em consideração que nos estudos de Guerra et al. (2020a), utilizando solução aquosa enriquecida com P, o tempo requerido para atingir o equilíbrio foi de 120 minutos e, que no presente estudo foram matriz de efluente real, com a presença de possíveis interferentes que podem elevar o tempo necessário para atingir o equilíbrio, como a matéria orgânica e alguns íons.

4.5.2.3. Modelos cinéticos

Após a faixa de concentração testada nos ensaios de tempo de contato se mostrar insuficiente para atingir percentuais satisfatórios de remoção, a dosagem da nanopartícula foi elevada para 2 g/L, mantendo a dosagem 50 mg e reduzindo o volume de efluente clarificado para 25 mL. Assim, foi possível alcançar valores satisfatórios de remoção.

Os dados experimentais dos ensaios realizados sob a condição de dosagem de 2 g/L foram ajustados aos dois principais modelos cinéticos para análise da cinética de adsorção por nanopartículas magnéticas, os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. As Equações (3.4) e (3.5) foram linearizadas originando as Equações (4.3) e (4.4) para os dois modelos, respectivamente.

$$\ln(q_e - q_t) = -K_1 t + \ln(q_e) \quad \text{Equação (4.3)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right) t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad \text{Equação (4.4)}$$

A definição do melhor ajuste entre os dois modelos testados foi realizada com base no coeficiente de determinação (R^2).

4.5.2.4. Influência do pH na adsorção

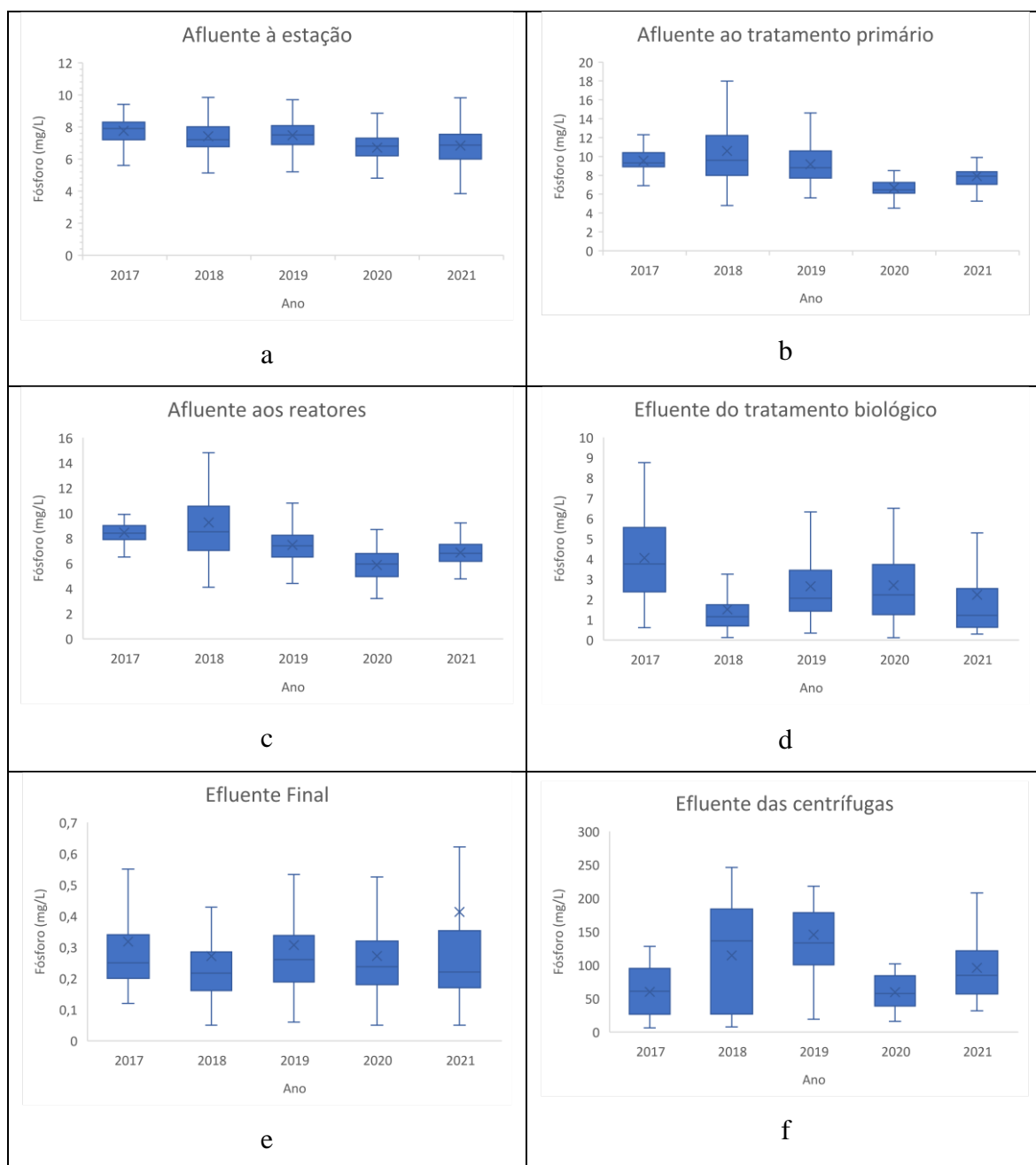
Como mencionado neste trabalho, o pH é um dos parâmetros que exerce maior influência no processo de adsorção, visto que o seu valor no meio interfere na especiação do fósforo e na carga na superfície das nanopartículas. Para avaliar a influência desse parâmetro na adsorção de P por meio das nanopartículas testadas, foi avaliado o pH na condição natural do efluente (7-8) e o valor de pH 2, condição ótima encontrada por Guerra (2020) usando nanopartículas de mesma composição.

Para o ajuste do pH na realização dos ensaios fora das condições naturais, foram empregadas soluções de ácido clorídrico (1M) e hidróxido de sódio (1M) em pequenos volumes. O tempo de contato adotado nesta etapa foi de 4 horas, visto que nos ensaios prévios a esse, o tempo de 180 minutos não se mostrou suficiente para atingir a remoção máxima. Estudos prévios realizados por Monteiro (2020) com a nanopartícula core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ não apontaram interferências no pH do efluente da centrífuga quando misturadas aos nanoadsorventes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES DA ETE BRASÍLIA NORTE

Os gráficos apresentados na Figura 5.1 apresentam a distribuição dos dados do monitoramento de fósforo realizado pela Caesb entre os anos 2017 e 2021 na Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte.



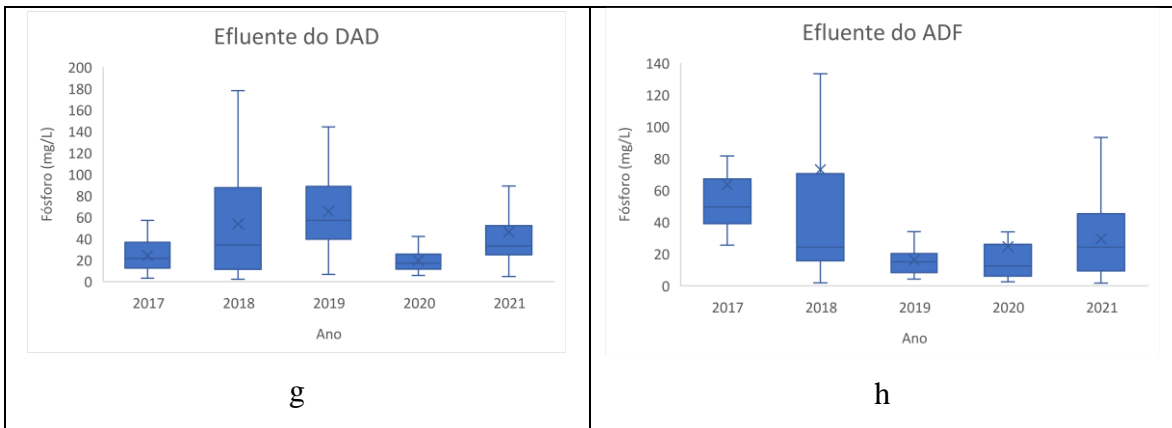


Figura 5.1 - Boxplot da concentração média anual de fósforo entre os anos de 2017 e 2021 no: a) afluentes à estação, b) afluentes ao tratamento primário, c) afluentes aos reatores, d) efluente do tratamento biológico, e) efluente final, f) efluente das centrífugas, g) efluente do DAD, h) efluente do ADF

Para efeito de comparação, foram calculadas as médias gerais das concentrações de fósforo medidas pela ETE Brasília Norte, sendo essas agrupadas em duas diferentes categorias: a) referente ao tratamento do efluente doméstico e b) referente aos resíduos gerados e tratados na estação, que se encontram representadas nos gráficos da Figura 5.2.

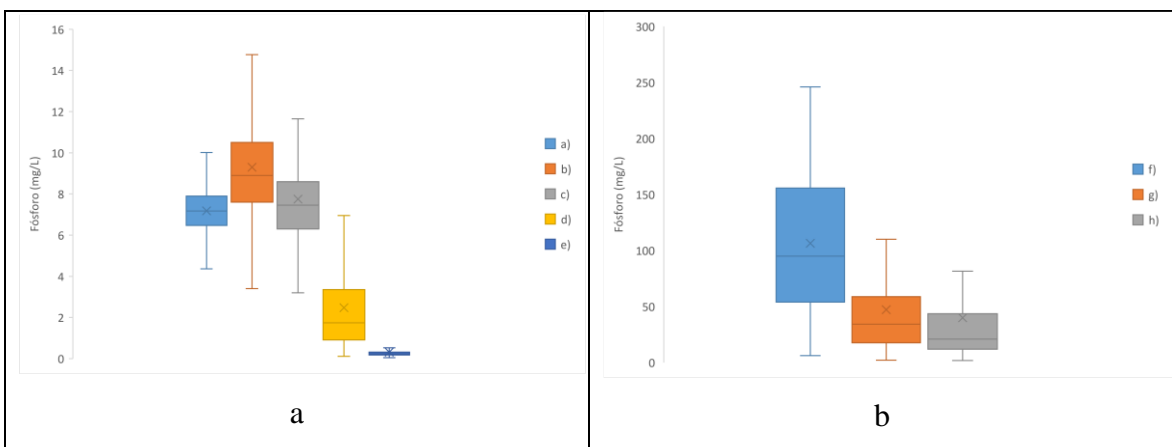


Figura 5.2 - Boxplot da concentração média de fósforo entre os anos de 2017 e 2021 nos pontos relativos à: a) tratamento do efluente doméstico (afluente à estação (a), afluente ao tratamento primário (b), afluente aos reatores biológicos (c), efluente do tratamento biológico (d) e efluente final (e) e b) tratamento dos resíduos da Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte (efluente das centrífugas (f), efluente do DAD (g) e efluente do ADF (h)).

A Tabela 5.1 apresenta o resumo de monitoramento do fósforo na ETE Brasília Norte quanto aos principais parâmetros estatísticos da série histórica analisada, entre 2017 e 2021.

Tabela 5.1 - Valores de P (mg/L) na ETE Brasília Norte entre os anos de 2017 e 2021, nos pontos de monitoramento realizados pela Caesb.

Estatística	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
Máximo	14,13	33,6	35,32	20,23	4,97	500	242	618,5
3° Q	6,46	7,6	6,30	0,91	0,18	54	17,6	11,75
Média	7,18	9,30	7,75	2,47	0,30	106,47	47,18	39,90
Mediana	7,17	8,90	7,46	1,74	0,23	95,00	34,14	20,88
1° Q	7,90	10,5	8,6	3,35	0,32	155,7	58,75	43,5
Mínimo	2,00	3,40	3,20	0,11	0,05	6,16	2,15	1,729
Desv. Pad.	1,17	2,89	2,49	2,30	71,66	0,49	43,22	63,97
Coef. Var. (%)	16,24	31,09	32,18	93,14	67,31	160,60	91,62	160,31

(a) - Afluente à estação, (b) Afluente ao primário, (c) Afluente ao biológico, (d) Efluente do biológico, (e) Efluente Final, (f) Efluente clarificado das centrífugas, (g) Efluente do DAD, (h) Efluente do ADF

Calculou-se que entre o esgoto afluente à estação (1) e o afluente ao tratamento primário (2), há um acréscimo de 29% ou 2,11 mg/L, em média, para a concentração de P (Figura 5.1 (a) e (b)). Esse aumento representa o impacto que o efluente do ADF (g) e o efluente do DAD (h) causam na entrada da estação. A partir do tratamento primário, inicia-se o tratamento das águas residuárias e a remoção do fósforo ao longo do tratamento é mostrada no gráfico da Figura 5.3.

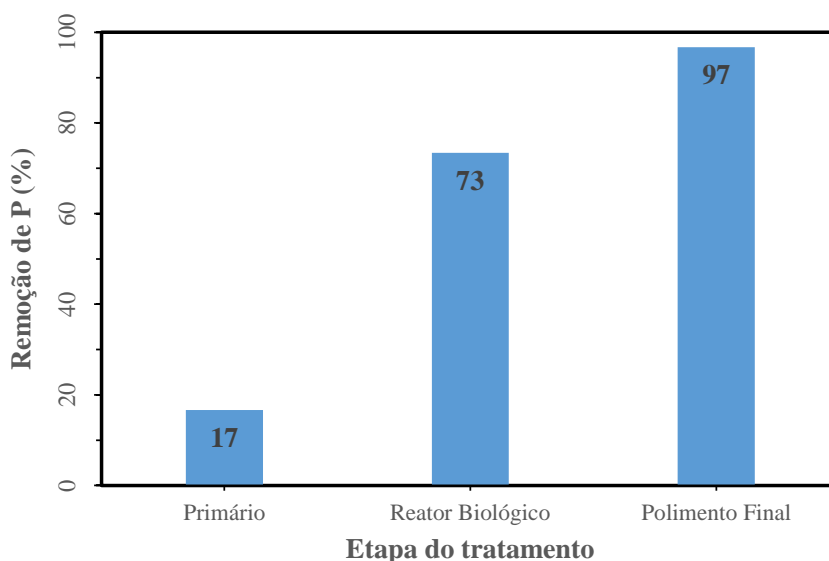


Figura 5.3 - Percentual de remoção de fósforo, em relação ao afluente do tratamento primário, após as etapas do tratamento na ETE Brasília Norte

O tratamento primário, realizado por meio de decantação, tem como objetivo principal a remoção de sólidos sedimentáveis. Assim, não se espera dessa etapa remoção considerável de fósforo, e isso se confirma, com um percentual reduzido de apenas 17%, em média, para essa etapa do tratamento. Já para o tratamento secundário, por meio de remoção biológica de nutrientes, através do sistema de Bardenpho modificado, a remoção de P atinge percentual médio de 73%.

Apesar de o percentual de remoção ser elevado, a concentração de fósforo no efluente do tratamento biológico não atende à legislação local para o lançamento no lago Paranoá, corpo receptor do esgoto tratado na ETE Brasília Norte, com valores médios de 2,47 mg/L. Constatação similar foi obtida também nos trabalhos de Bertolossi (2019), o que confirma a necessidade da etapa de polimento final para se atingir os valores aceitáveis de lançamento em ambiente lântico e com histórico de afloramento de algas e cianobactérias.

O tratamento terciário ou polimento final, portanto, garante valores elevados de remoção de fósforo, alcançando percentual médio de 97%. A concentração de P no efluente final, em média, é de 0,30 mg/L. Apesar de não haver parâmetro para o lançamento de P na legislação federal, a Adasa (2016) concedeu a outorga do lançamento do esgoto tratado no lago Paranoá para ETE Norte com o Valor Máximo Permitido (VMP) de 0,30 mg/L para o fósforo, o que significa que, na média, o lançamento do efluente está atendendo ao previsto na Resolução nº 12/2016 (Adasa, 2021).

Já em relação à remoção de fósforo que ocorre por precipitação com a adição de hidróxido de cálcio após a desidratação mecânica dos resíduos gerados na estação, nota-se, através do gráfico da Figura 5.4, que a concentração decresce de 106,47 mg/L para 47,18 mg/L e atinge percentuais de 44% de remoção, em média.

Apesar da remoção ser considerável, diminuindo o impacto da carga de fósforo do efluente que é recirculado para o início do tratamento, a solução adotada não é capaz de recuperar o nutriente e o fósforo removido permanece no sistema, já que o precipitado é enviado de volta para a etapa de desidratação mecânica. Além disso, essa tecnologia exige elevado consumo

de produtos químicos, é de difícil manuseio e dão origem a resultados menos significativos quando usadas isoladamente (Faria, 2006; Rasões, 2008).

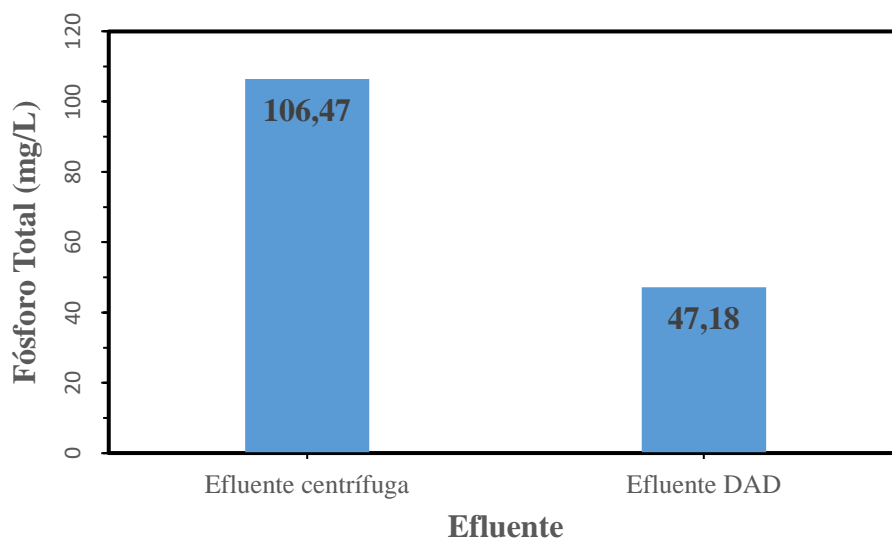


Figura 5.4 - Concentração de Fósforo Total (PT) no efluente clarificado da centrífuga e no efluente do decantador adensador (DAD)

A preocupação com a remoção de fósforo no efluente clarificado das centrífugas, no entanto, se justifica por ser o local de maior concentração de fósforo, além do fato de ser recirculado para a entrada da estação. Por outro lado, a maior concentração desse nutriente neste ponto aponta para maior potencial para a sua recuperação.

Cornel e Schaum (2009) destacam que concentrações de fósforo total acima de $0,05 \text{ kg/m}^3$ (50 mg/L) indicam viabilidade econômica para a recuperação de P. Levando em consideração a média dos valores encontrados nos efluentes da ETE Brasília Norte, apenas o efluente clarificado da centrífuga atende a esse critério, com concentração de 106,47 mg/L ou $0,11 \text{ kg/m}^3$.

Assim, por ser o efluente com maior concentração de P e, ainda, atender a critérios econômicos, o efluente clarificado das centrífugas foi o escolhido para avaliar o potencial de remoção de P empregando adsorção com nanopartículas core@shell bimagnéticas. Análise da concentração de P nesse efluente pode ser complementada com o gráfico de dispersão, que consta na Figura 5.5.

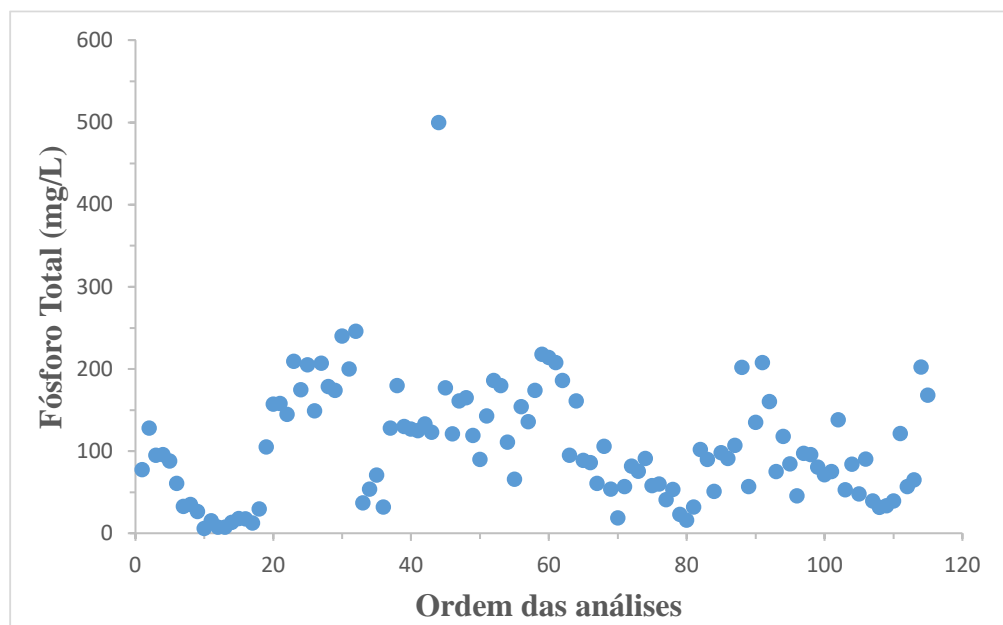


Figura 5.5 - Distribuição da concentração de fósforo total no efluente clarificado das centrífugas na Estação de Tratamento de Esgoto Brasília Norte de fev./17 a dez./2021 a partir dos dados de monitoramento Caesb

Nota-se na Figura 5.5 que a concentração de fósforo no efluente clarificado das centrífugas apresenta grande variação de seus valores ao longo das análises. Isso pode ocorrer pelas características de operação da estação, que apresenta certas particularidades, como o recebimento da descarga de fundo do decantador adensador (DAD), que altera as características do lodo a ser desidratado. No entanto, como mostrado apresentado na Tabela 5.1, 75% das análises possuem concentração acima de 54 mg/L, comprovando a concentração elevada desse P nesse efluente.

Outra questão relevante para a variabilidade é que, segundo comunicação pessoal dos responsáveis da ETE Brasília Norte, as condições de operação são definidas pelo operador responsável pelo turno, o que pode resultar em diferentes parâmetros do tratamento, como a dosagem de polímero para auxiliar na desidratação e no momento e forma em que é feita a coleta. Por esse motivo, em 2023, a coleta do efluente clarificado para a análise de fósforo, passou a ser feita como no presente trabalho, de forma composta, em diferentes momentos ao logo do dia.

Para este estudo, a coleta e análise do líquido clarificado efluente à centrífuga foi realizada de forma independente e de maneira mais aprofundada, abrangendo também a investigação de outros parâmetros de interesse e os resultados se encontram no item 5.1.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE CLARIFICADO DAS CENTRÍFUGAS

A etapa de desidratação mecânica da ETE Brasília Norte recebe o lodo oriundo dos digestores anaeróbios, responsáveis por estabilizar o lodo gerado ao longo do tratamento. Além do fósforo, o lodo contém ainda outros constituintes, como os produtos químicos utilizados no tratamento, materiais removidos e matéria orgânica. Esses constituintes podem influenciar diretamente na adsorção do fósforo, atuando como competidores pelos sítios ativos disponíveis na nanopartícula adotada.

Outros parâmetros, como o pH, são de grande interesse na tecnologia empregada e, conforme os parâmetros listados na Tabela 4.1, os resultados das análises realizadas se encontram na Tabela 5.2. Destaca-se que os valores médios obtidos correspondem a 6 coletas realizadas entre julho de 2022 a julho de 2023, compreendendo o período de 12 meses e as oscilações que podem decorrer das variações climáticas ao longo do ano.

Tabela 5.2 - Caracterização físico-química das amostras de efluente clarificado das centrífugas desaguadoras de lodo digerido anaerobiamente utilizadas nos ensaios de adsorção.

	pH	PO₄³⁻-P (mg/L)	DQO (mg O₂/L)	Sólidos Suspensos Totais (mg/L)
Média	7,95	56,71	358,10	140,65
Desvio Padrão	0,29	26,88	59,47	43,44
Coefficiente de Variação (%)	3,65	47,40	16,61	30,89

Inicialmente, nota-se que, com exceção do pH, todos os parâmetros apresentaram variação considerável em seus valores, o que confirma os resultados encontrados pela estação e dispostos no item anterior (em relação a P) e a complexidade do efluente, que pode ser reforçada ainda pelos valores elevados que esses parâmetros apresentam.

Em comparação com os valores comumente encontrados nos esgotos domésticos, os valores de DQO e SST se mostraram ligeiramente menores, sendo tipicamente de 600 e 350 mg/L no esgoto bruto, em comparação com o efluente das centrífugas analisado, com valores de

358,10 ± 59,47 e 140,65 ± 43,33 mg/L, respectivamente. O fósforo, por sua vez, apresentou valores muito mais elevados, com média 56,71 mg/L enquanto nos esgotos domésticos, esse valor é em torno de 7 mg/L.

Em relação aos demais efluentes das ETEs, os valores encontrados desses parâmetros são mais elevados, já que esses líquidos apresentaram DQO em torno de 21 ± 13 mg/L, TSS 10,5 ± 7,5 mg/L e PO₄-P 0,441 mg/L para o efluente secundário utilizado por Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017) e 26,4 ± 0,35 mg/L de PO₄³⁻ para o efluente primário testado por Xu *et al.* (2016).

Em comparação com o estudo de Cheng *et al.* (2009), listado na Tabela 3.2, que adotou como efluente de estudo o lodo ETE, os valores foram igualmente elevados para os parâmetros, onde a DQO apresentou valores acima de 500 mg/L e o fosfato, menores, em torno de 20 mg/L.

Quanto ao pH, os valores encontrados foram na faixa neutra, entre 7 e 8 e média de 7,95. Nessas condições, a adsorção de P pode ser prejudicada, já que tanto as espécies quanto a nanopartícula estariam carregadas positivamente, o que levou a ensaios para investigar essa condição como possível causa para queda no rendimento do processo, que será abordada mais à frente.

Na tentativa de compensar as condições adversas de pH, com valores elevados para a adsorção de ânions fosfato e provável concentração elevada de íons competidores, optou-se por elevar a dosagem das nanopartículas core@shell bimagnéticas CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃. Os resultados obtidos são apresentados neste capítulo, após o item 5.2, que aborda as principais características do nanomaterial sintetizados para este trabalho.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

5.2.1. Caracterização química

A Tabela 5.3 apresenta os principais resultados obtidos na caracterização química da nanopartícula MFH, realizada pelo laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física (UnB), que possui a seguinte composição: CoFe₂O₄@γ-Fe₂O₃.

Tabela 5.3 - Resumo da caracterização química do nanoadsorvente

Amostra	ϕ_s/ϕ_p	e (nm)
MFH	0,338	1,03

O parâmetro (ϕ_s/ϕ_p) corresponde à fração de superfície (s) em relação à partícula (p). Ressalta-se que a partícula é uma nanopartícula core@shell, com um núcleo de ferrita de cobalto e uma fina camada de maguemita, de forma que 0,338 ou 33,8% da partícula, em volume, corresponde à casca de maguemita. Já o e corresponde à espessura dessa camada superficial, que para a amostra MFH é de 1,03 nm.

5.2.2. Caracterização estrutural

Informações a respeito do diâmetro médio da nanopartícula foram obtidas a partir das medidas de difração de raios X, realizadas pela Central Analítica do Instituto de Química da UnB. A Figura 5.6 apresenta o difratograma de raio X do nanoadsorvente MFH, utilizado no presente trabalho onde, em cada pico, se encontra o seu respectivo índice de Miller.

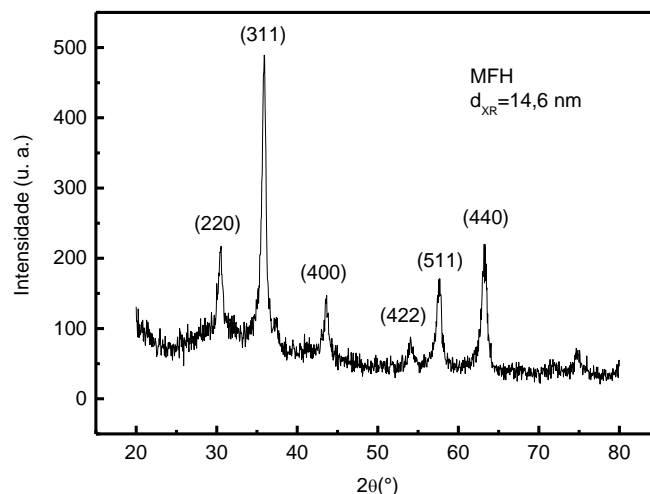


Figura 5.6 - Difratograma de Raios X do nanoadsorvente MFH com a indexação dos picos de difração característicos da estrutura espinélio.

O diâmetro médio do nanoadsorvente foi calculado a partir da aplicação da Equação de Scherrer (Equação 5.1) ao pico mais intenso do difratograma (311), que corresponde a 14,6 nm.

$$D = \frac{K_p \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação (5.1)}$$

Em que:

D: diâmetro médio das partículas (nm);

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

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

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

θ : ângulo de difração.

Comparado com os estudos de Guerra *et al.* (2020), as partículas da amostra investigada neste trabalho apresentam diâmetro médio similar aos das nanopartículas da amostra PACo (13,9 nm), considerando o erro de 10% associado à determinação. Esse resultado era esperado, visto que ambas as amostras foram sintetizadas utilizando-se o mesmo protocolo, sendo NaOH a base utilizada. O tamanho médio das nanopartículas da amostra MFH é ligeiramente superior ao das nanopartículas da amostra PACoM (7,8 nm), que apresentou o melhor desempenho para a adsorção de P, em razão de sua menor área superficial.

Como já mencionado neste trabalho, a área superficial dos nanoadsorventes influencia diretamente no processo de adsorção, uma vez que as espécies a serem adsorvidas se concentram na superfície da partícula, sendo a adsorção mais favorável quanto maior for a área superficial em relação à massa sólida de material.

Assim, espera-se que os resultados de adsorção obtidos pela amostra MFH estejam mais alinhados com os da partícula PACo, com ressalva para as características da matriz de estudo aem que esses adsorventes foram submetidos.

5.2.3. Caracterização Magnética

O perfil da curva de magnetização obtida (Figura 5.7) indica que as nanopartículas apresentam um comportamento superparamagnético típico, ou seja, ausência de remanência coercividade. O valor da magnetização de saturação (M_s) igual a 45,7 emu/g concorda com os valores encontrados para amostras de composição química e tamanho médio compatíveis, utilizadas por Guerra (2020) e Oliveira (2016). Esse valor de M_s indica que as nanopartículas

podem ser eficientemente separadas do efluente por aplicação de campo magnético, utilizando ímãs permanentes convencionais.

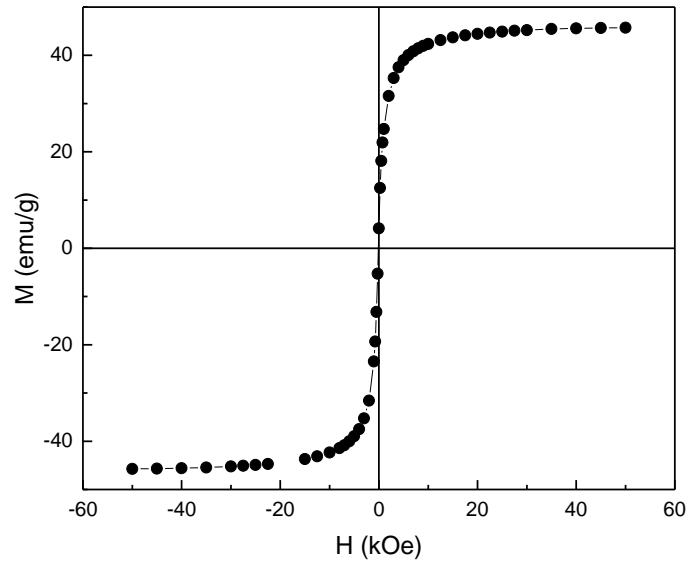


Figura 5.7 - Curva de magnetização à temperatura ambiente do nanoadsorvente

A análise da curva de magnetização em baixo campo permite se extrair a susceptibilidade magnética (χ) dos nanoadsorventes, por meio do coeficiente angular de ajuste linear. O valor encontrado para a nanopartícula foi de 2, obtido a partir da curva de susceptibilidade magnética expressa na Figura 5.8.

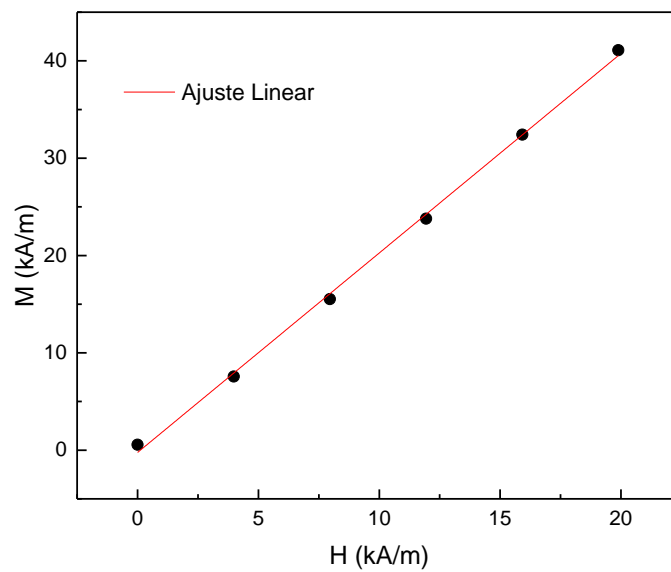


Figura 5.8 - Curva de magnetização em baixo campo

No caso da separação química assistida magneticamente, a susceptibilidade magnética é o parâmetro mais importante a ser considerado, pois corresponde a sua capacidade de se magnetizar na presença de um campo magnético, de acordo com a Equação (5.2) (Oliveira, 2016):

$$\chi = M/H \quad \text{Equação (5.2)}$$

Em que:

M: magnetização

H: módulo de campo externo aplicado

A Tabela 5.4 resume os principais resultados da caracterização magnética.

Tabela 5.4 - Resumo da caracterização magnética

Parâmetro	MFH
Magnetização de saturação (emu/g)	45,7
Susceptibilidade magnética (χ)	2,0

Segundo Oliveira (2016), a maior susceptibilidade magnética de um nanoadsorvente permite a sua separação mais rápida da solução, porém, pode prejudicar a capacidade de adsorção, pois as partículas tendem a se aglomerar, devido à forte interação dipolar magnética, fazendo com que a área superficial disponível para a adsorção seja reduzida. O ideal é contrabalancear as propriedades magnéticas com a capacidade de adsorção dos materiais, visando à maior eficiência do processo de remoção, através da ponderação da influência dessas características, feita a partir dos resultados de ensaios de adsorção.

Ressalta-se que, não foi observado esse comportamento indesejado pelas nanopartículas core@shell bimagnéticas do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nos ensaios realizados e, também, não houve relatos de aglomeração nos estudos de Oliveira (2016) e Guerra (2020), que utilizaram amostras semelhantes de nanoadsorventes, o que indica a sua adequação quanto aos parâmetros magnéticos.

5.3. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Nesta etapa, foram realizados um total de 86 ensaios de adsorção em triplicata, sob diferentes condições de pH, concentração inicial de P e dosagem de nanopartículas. Foram consumidos, ao todo, 5,3 g do nanomaterial, que correspondeu a toda a quantidade disponível para este estudo.

5.3.1. Influência da dosagem de nanopartículas

Conforme descrito no Capítulo 4, as dosagens testadas nos ensaios, inicialmente, variaram de 2,5 mg a 75 mg em alíquotas de efluente de 50 mL, o que corresponde a uma concentração de 0,05 a 2 g/L de nanopartículas, em conformidade com a faixa adotada em testes encontrados na literatura (Fu *et al.*, 2020; Guerra *et al.*, 2020; Shan *et al.*, 2020), inclusive com a utilização em matriz de efluentes reais (Cheng *et al.*, 2009; Drenkova-Tuhtan *et al.*, 2017).

Os tempos de contatos testados foram aqueles já mencionados no Capítulo 4 - Metodologia, de 0, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 180 minutos e os resultados estão expressos nas Figuras 5.9 e 5.10.

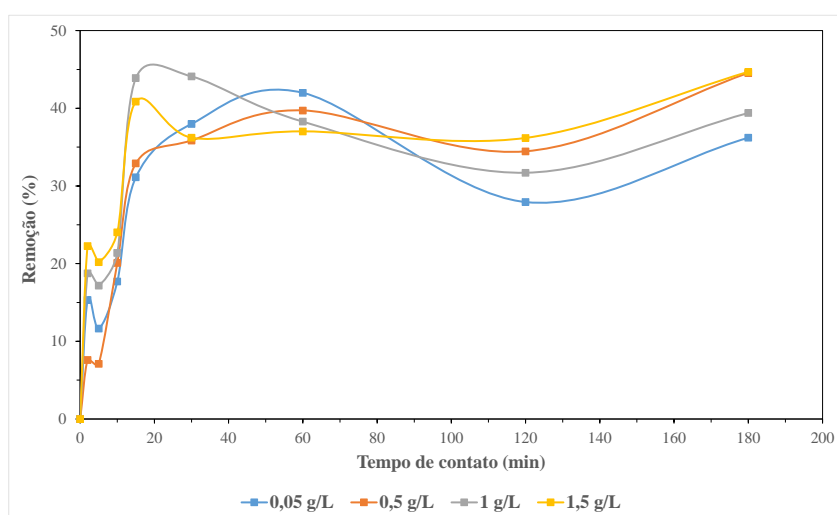


Figura 5.9 - Remoção de fosfato vs. tempo de contato para diferentes dosagens de nanopartículas aplicadas ao efluente da centrífuga desaguadora de lodo digerido anaerobiamente e coletada no dia 27/07/2022, com concentração inicial de 92,88 mg P/L.

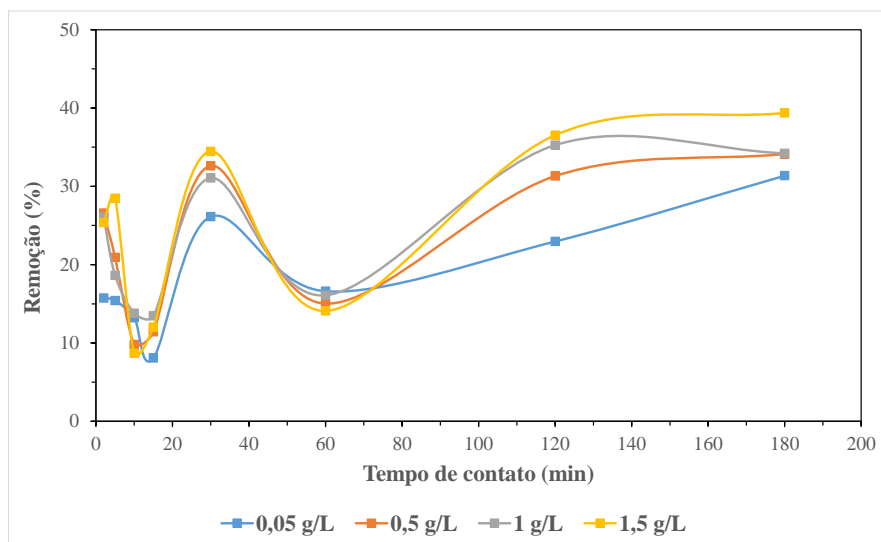


Figura 5.10 - Remoção vs. Tempo de contato para diferentes dosagens de nanopartículas bimagnética aplicadas ao efluente da centrífuga desaguadora de lodo digerido anaerobiamente e coletada no dia 16/08/2022, com concentração inicial de 96,06 mg P/L.

A ordem dos experimentos foi randomizada para garantir a aleatoriedade na ordem dos experimentos e evitar que possíveis influências pudessem se acumular ao longo da realização dos ensaios. Foi devido a esse fator, que foram observadas possíveis interferências nos resultados obtidos nos primeiros ensaios realizados, possivelmente decorrentes da variação da concentração inicial de fósforo ao longo do tempo de contato determinado para os experimentos.

Os gráficos apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10 demonstram que o percentual de remoção de P não estava sendo proporcional ao tempo de contato, de forma que a concentração de fósforo variava ao longo de todo o experimento em relação a concentração inicial (tempo = 0 minutos), aumentando e decaindo sem nenhuma tendência definida.

Apesar de estar sendo seguido o procedimento estabelecido pelo Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (AWWA, 2017), de forma que amostras eram filtradas logo após a coleta e, se não utilizadas imediatamente, armazenadas em refrigerador e aclimatadas antes de sua análise, não ultrapassando o período de 48h. A partir da observação dos valores das concentrações iniciais de P no efluente da centrífuga, por meio das análises realizadas antes dos ensaios de adsorção, observou-se um decaimento expressivo na concentração de fósforo ao longo do tempo. Para confirmar esse fato foi realizada a caracterização do P ao longo do tempo em uma amostra do efluente da centrífuga armazenada no LSA.

O decaimento de fosfato foi mais expressivo durante as primeiras horas, como mostrado na Figura 5.11. Nas primeiras 24 horas, o percentual de decaimento observado foi de aproximadamente 20,6%. Após 48 horas, tempo máximo recomendado para análise de fosfato e, adotado como tempo limite para a realização de ensaios com uma determinada amostra, o percentual de decaimento do fosfato foi em torno de 25,5%. A estabilização ocorreu por volta de 100 horas.

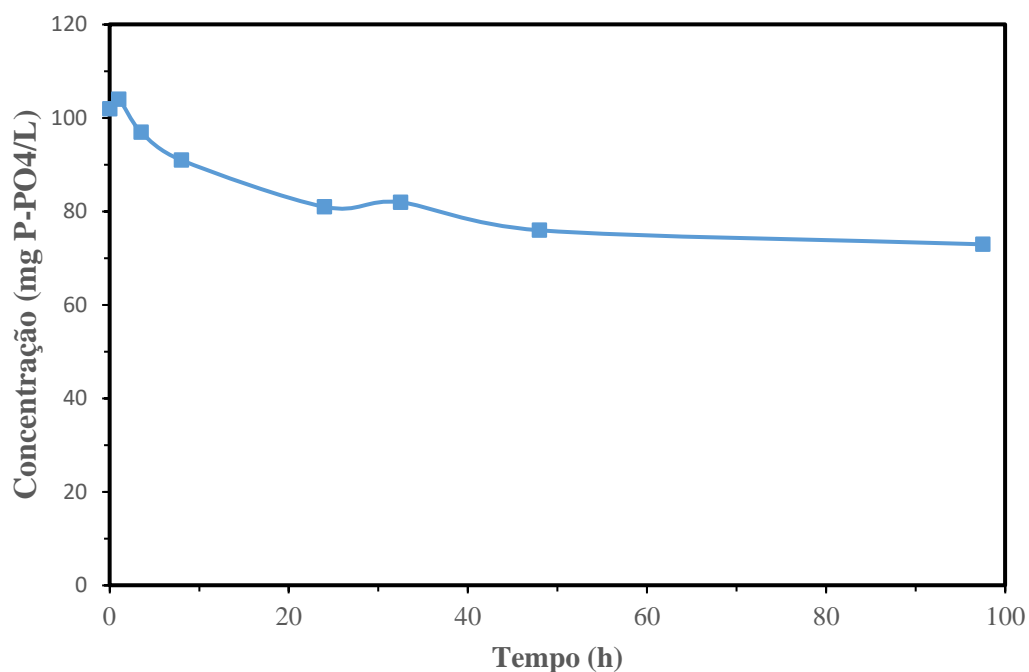


Figura 5.11 - Decaimento de fosfato ao longo do tempo em amostra coletada de efluente da clarificado da centrífuga desaguadora de lodo digerido anaerobiamente na ETE Brasília Norte

Isso indica que o fosfato, espécie alvo do teste que estava sendo utilizado, estava se convertendo em outras espécies de fósforo, proporcionadas pelas condições do meio ou sendo consumida pela ação da biomassa presente no efluente e, dessa forma, uma parcela da concentração não estava sendo detectada pela análise. Ressalta-se que o efluente clarificado das centrífugas possui biomassa, uma vez que provém dos lodos dos reatores anaeróbios da ETE Brasília Norte, que tem como uma de suas etapas o tratamento biológico. Cheng *et al.* (2009) atribuíram a obtenção de resultados similares para diferentes condições de ensaio à ação dos microrganismos existentes no lodo de ETE que, por apresentarem alta atividade, consomem parte do fosfato em ambiente mesotérmico.

Comparando os resultados obtidos nos ensaios de adsorção com o de decaimento do fosfato ao longo de 24h, notou-se que a remoção de PO_4^{3-} era muito pequena ou praticamente inexistente, havendo proximidade entre o valor de remoção do adsorbato e valor da sua concentração em equilíbrio como mostrado na Tabela 5.5, o que motivou novos ensaios com elevação da dosagem de nanopartículas.

Tabela 5.5 - Percentual de remoção dos Ensaios I e II para o tempo de contato de 180 minutos

Dosagem (mg)	Ensaio I Remoção (%)	Ensaio II Remoção (%)
2,5	36,2	31,4
25	44,5	34,1
50	39,4	34,2
75	44,7	36,5

Além disso, as análises de P foram ajustadas, passando a medir o fósforo total (PT) e não mais o fósforo reativo com a incorporação da etapa de digestão do fósforo orgânico por meio método do persulfato de potássio, conforme método indicado na Tabela 4.1, seguido dos procedimentos indicados para o fósforo reativo.

5.3.2. Influência do tempo de contato

A partir dos ajustes citados no item anterior, foi possível analisar a influência do tempo de contato na remoção de P para o nanoadsorbente testado (Figura 5.12). Nota-se que o percentual de remoção aumenta rapidamente nos primeiros 30 minutos de contato, o que sugere haver uma forte interação entre a superfície da nanopartícula e o fósforo. O gráfico indica que o equilíbrio é alcançado em torno de 90 minutos, mas um leve acréscimo com 180 minutos indica que novos testes devem ser realizados avaliando tempos de contatos maiores do que os testados no presente trabalho, que não foram possíveis devido à disponibilidade limitada de nanomaterial.

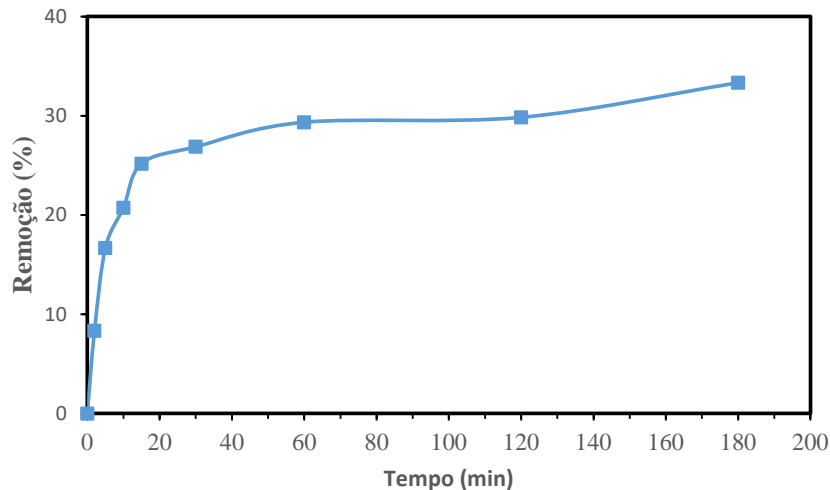


Figura 5.12 - Influência do tempo de contato na remoção de P, com concentração inicial de 29,1 mg P/L, pelos nanoadsorventes magnéticos com dosagem de nanomaterial de 2 g/L.

A remoção ao final dos 180 minutos foi em torno de 35%, percentual considerado baixo levando em consideração outros estudos que visaram a remoção de P com nanoadsorventes magnéticos. No entanto, isso pode ser explicado pela maior concentração inicial de P no efluente testado, superior a todos os estudos listados na Tabela 5.6 e que realizaram testes com efluentes reais.

Shan *et al.* (2020) observaram que com o aumento da concentração inicial de P de 10 para 20 mg P/L, foi necessário um tempo significativamente maior para atingir o equilíbrio de adsorção devido à saturação dos sítios da superfície, passando de 120 minutos, na solução com concentração de 10 mg P/L, para 8 horas o tempo de contato necessário para remover completamente o fosfato da solução de 20 mg P/L com dosagem de 0,2 g/L de adsorvente. Isso indica que o tempo de 180 minutos adotado para o presente estudo pode não ter sido suficiente para a remoção máxima de P com as nanopartículas bimagnéticas no efluente da centrífuga, já que a concentração nesse efluente é, em média, acima de 50 mg/L.

Além disso, mesmo apresentando percentual baixo de remoção de P, a remoção em massa do presente estudo foi superior aos demais trabalhos apresentados na Tabela 5.6, que necessitaram elevar a concentração inicial de P nos ensaios, o que reforça o potencial de remoção de P no efluente da centrífuga desaguadora de lodo digerido anaerobiamente.

Tabela 5.6 - Eficiência de remoção de P das nanopartículas magnéticas em efluentes reais para os diferentes estudos encontrados na literatura.

Referência	Nanopartícula	Matriz	Conc. inicial (mg P/L)	Capac. De Remoção (mg/g)	Conc. Removida (mg P/L)
Drenkova-Tuhtan <i>et al.</i> (2017)	ZnFeZr@Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	Efluente Secundário	10	99,8	9,98
Guerra (2020)	CoFe ₂ O ₄ @y-Fe ₂ O ₃ (PACo)	Efluente Secundário	10	70	9,5
	CoFe ₂ O ₄ @y-Fe ₂ O ₃ (PACoM)	Efluente Secundário	10	50	8,5
Este estudo	CoFe₂O₄@y-Fe₂O₃ (MFH)	Efluente da centrífuga	56	35	19,6

5.3.2.1. Modelos cinéticos

Os dados experimentais obtidos para o tempo de contato dos nanomateriais com o meio foram ajustados conforme os modelos de pseudoprimeira ordem (PFO) e pseudossegunda ordem (PSO) para obtenção dos parâmetros cinéticos, como mostrado na Figura 5.13.

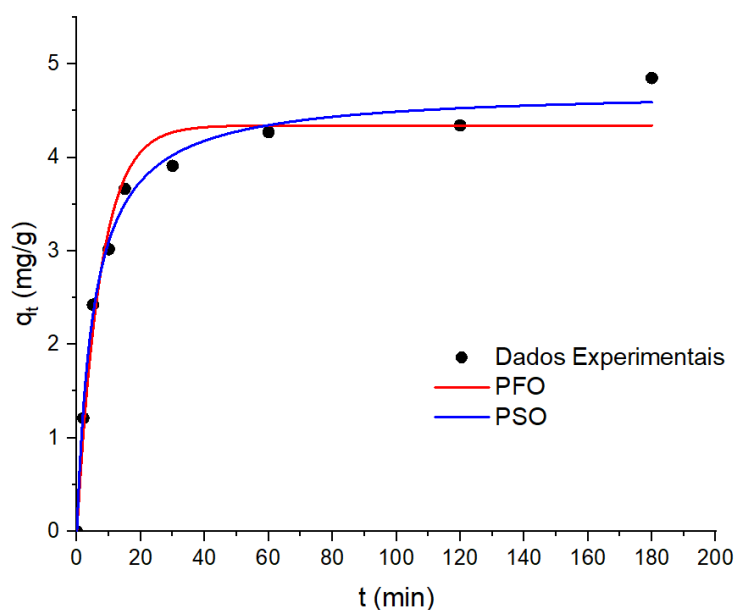


Figura 5.13 - Ajuste dos dados experimentais dos ensaios de influência de tempo de contato aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem

O parâmetro R^2 foi usado como critério de avaliação da qualidade de ajuste dos modelos, sendo que o modelo de pseudossegunda ordem apresentou o maior valor de R^2 (0,99032), indicando um ótimo ajuste desse modelo para os dados experimentais, uma vez que quanto mais perto da unidade, mais adequado são os modelos para representar o comportamento cinético do processo adsorptivo. Assim, levou-se em consideração os parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo de pseudossegunda ordem, e os resultados de ambos os modelos estão listados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Parâmetros cinéticos obtidos para os modelos testados

Modelo	k_i	q_e (mg/g)	R^2
Pseudoprimeira ordem	$0,1367 \pm 0,02$ (min^{-1})	$4,34204 \pm 0,14328$	0,96896
Pseudossegunda ordem	$0,04056 \pm 0,0048$ (g/mg.min)	$4,7242 \pm 0,1021$	0,99032

Todos os outros estudos envolvendo o uso de nanopartículas magnéticas para adsorção de P listados na Tabela 3.2 obtiveram resultado semelhante, com o modelo de pseudossegunda ordem apresentando o melhor ajuste em relação aos dados experimentais, incluindo aqueles apresentados também na Tabela 5.8, em conjunto com os seus parâmetros cinéticos.

Tabela 5.8 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste do modelo de pseudossegunda ordem

Referência	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	K_2q_e	R^2
Cheng <i>et al.</i> (2009)	0,0015	50,00	0,075	0,997
Xu <i>et al.</i> (2016)	0,0065	47,62	0,30953	0,999
Drenkova- Tuhtan <i>et al.</i> (2017)	0,0589	10,5	0,61845	1,000
Guerra <i>et al.</i> (2020)	0,016*	12,2	0,1952	0,999
	0,024**	14,2	0,3408	0,999

*PACo; **PACoM

Nota-se que os valores do parâmetro k_2q_e , referente à taxa de segunda ordem, observados nos estudos listados na Tabela 5.8, foram maiores do que o observado no presente estudo

(0,215424), com exceção de Guerra *et al.* (2020) para a partícula PACo, de menor área superficial, e Cheng *et al.* (2009), que utilizou lodo de esgoto, o efluente mais próximo do empregado neste estudo. Como já mencionado anteriormente, o efluente clarificado de centrífuga possui concentração expressivamente maior do que as matrizes analisadas nos estudos da literatura. Além disso, é possível que o tempo máximo determinado para os ensaios não tenha sido suficiente para atingir o equilíbrio, sendo necessário o desenvolvimento de ensaios com tempos de contato maior.

Ainda assim, houve remoção considerável de fósforo e bom ajuste dos dados experimentais com o modelo cinético de pseudossegunda ordem. Esse modelo descreve ligações químicas, envolvendo troca ou doação de elétrons entre o adsorvato e adsorvente. Nesse tipo de adsorção, as trocas ocorrem especificamente nos sítios ativos, para formar, inicialmente, uma única camada. Porém, pode ocorrer a formação de outras camadas por fisissorção (Schwantes *et al.*, 2016).

5.3.3. Influência do pH

Os ensaios realizados para investigar a influência do pH na adsorção de P indicaram que a menor captura de fósforo ocorria com o valor de pH próximo a 8. Nessa faixa, os nanoadsorventes testados, que apresentam pH igual a 7 no ponto de carga zero (pH_{pcz}), apresentam a superfície carregada negativamente. Levando em consideração a especiação dos íons fosfato que, na maior parte do espectro de pH, apresentam cargas negativas, era de se esperar que houvesse redução na eficiência de captura de P. No entanto, houve ainda remoção, como mostra a Figura 5.14.

Ressalta-se que o ensaio para avaliar a influência do pH foi realizado com solução aquosa enriquecida de fosfato, com concentração de 50 mg PO_4^{3-}/L , dosagem de 1,5 g/L de nanopartículas e 50 mL de efluente. A remoção, no entanto, não foi completa, indicando que a concentração inicial de P era superior à capacidade de adsorção das nanopartículas.

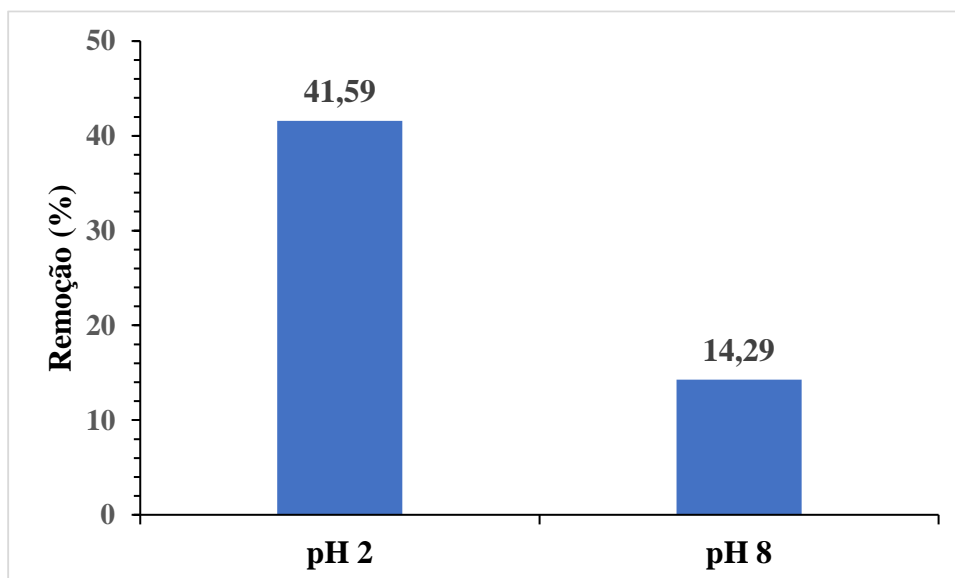


Figura 5.14 - Remoção de P sob diferentes condições de pH em solução aquosa e concentração de nanopartículas de 1,5 g/L

Foi avaliada também a adsorção de P em pH igual a 7, uma vez que o valor de pH encontrado no efluente das centrífugas varia entre 7 e 8 e, esse pequeno ajuste no pH do efluente foi suficiente para elevar a capacidade de adsorção das nanopartículas, como pode ser visto na Figura 5.15.

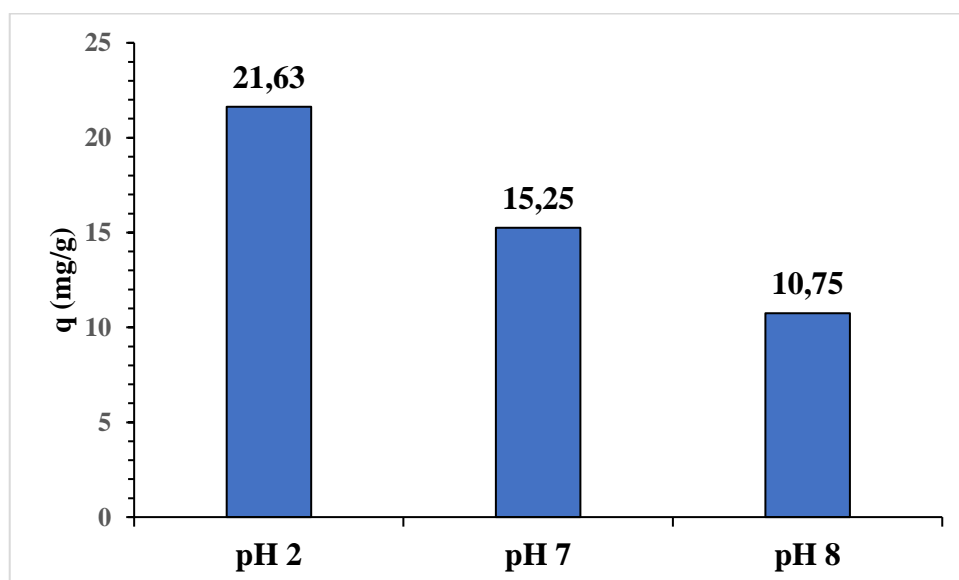


Figura 5.15 - Capacidade de adsorção para diferentes valores de pH em efluente real com concentração de fosfato acima de 50 mg/L.

No trabalho de Guerra *et al.* (2020), o pH foi um fator determinante na capacidade de adsorção de P por nanopartículas bimagnéticas, sendo encontrado o valor ótimo para o pH igual a 2. No entanto, como mostrado na Figura 3.4, que representou a curva de distribuição das espécies de fosfato sob diferentes condições de pH, em condições de pH extremamente ácidas, como essa, mais de 20% do fosfato está na forma de H_3PO_4 , que não favorece a captura de fosfato por interação elétrica

Isso explica o fato de Shan *et al.* (2020) terem realizado testes com a faixa de pH variando entre 2,7-11. Os autores observaram, em seus ensaios, que a capacidade de adsorção de P aumentou à medida que o pH aumentou de 2,7 a 3,1, e se manteve em alto nível na faixa de 3,1-8,0, quando passou a cair drasticamente. Ainda assim os autores obtiveram boa capacidade de remoção, acima de 40 mg/g, para o fosfato em solução aquosa. No estudo de Drenkova-Tuhtan *et al.* (2017), o pH foi fator determinante apenas para a menor dosagem de nanopartículas testada (0,04 g/L), não apresentando interferência na maior dosagem utilizada, de 0,86 g/L.

Esses fatores motivaram o estudo com o efluente das centrífugas, que é rico em P, mantendo-o na condição original de pH, levando em consideração a aplicação da tecnologia no cenário de operação da ETE Brasília Norte. Apesar de preliminares, os ensaios realizados com amostras contendo diferentes valores de pH indicaram a capacidade das nanopartículas core@shell bimagnéticas $CoFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$ na adsorção de fósforo em pH 7 e 8, apesar de ter havido decréscimo no rendimento da captura de P pelas nanopartículas em relação ao pH 2. Ainda assim, são necessários novos testes para confirmar esse comportamento, mas os resultados expressos na Figura 5.15 são um indício do potencial dessa tecnologia para remover P mantendo o pH original dos efluentes da pH.

5.3.4. Influência da presença de interferentes

Outro fator interveniente na adsorção de P foi a presença de íons competidores no efluente da centrífuga, avaliada de forma indireta nesse trabalho, através da comparação entre a remoção de P em solução aquosa e no efluente clarificado das centrífugas. Enquanto em solução aquosa o percentual de remoção foi em torno de 42%, para solução real, o percentual foi de 34%, sob condições de pH 2 e concentração inicial de 50 mg/L de PO_4^{3-} . Os resultados dessa etapa, expressos em capacidade de remoção, estão dispostos na Figura 5.16.

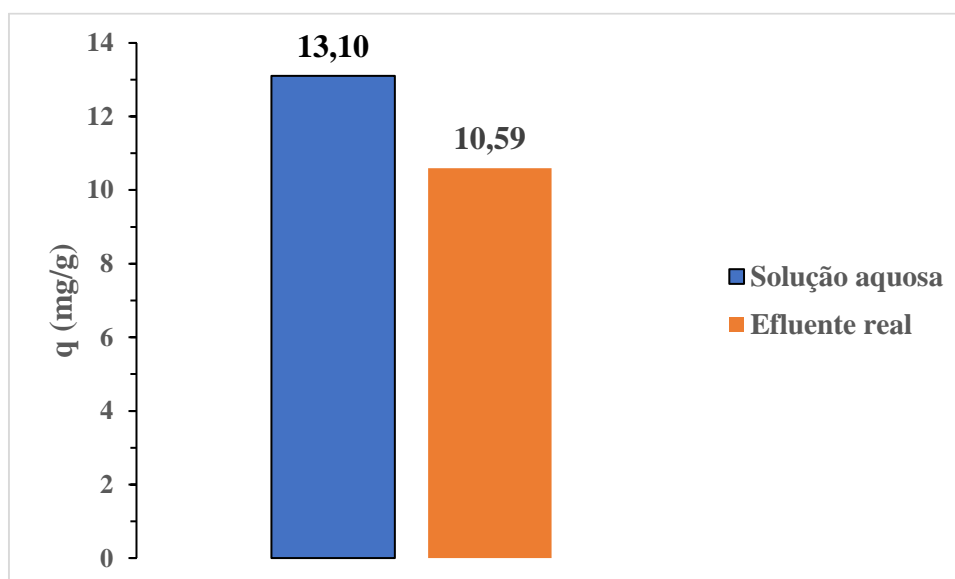


Figura 5.16 - Capacidade de adsorção do nanoadsorvente em solução aquosa e efluente real sob condição de pH igual a 2 e concentração inicial de 50 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{L}$ e dosagem de nanomaterial de 2 g/L.

A redução foi de 8% na eficiência de adsorção de P quando passou a ser utilizado o efluente real, obtido na saída das centrífugas da ETE Brasília Norte. Guerra (2020) adotou estratégia semelhante ao comparar o resultado da adsorção em solução aquosa enriquecida com fosfato e no efluente secundário da ETEB Norte, ambos contendo a mesma concentração inicial de P de 10 mg/L. A queda de rendimento observada pela autora foi de 6,0% para a amostra de nanopartícula PACoM e de 3,0% para a amostra PACo, atingindo percentuais de remoção de aproximadamente 70 e 45%, respectivamente.

A diferença na capacidade de remoção para a nanopartícula empregada neste trabalho pode ser explicada pelo uso de efluentes distintos nos testes. O efluente das centrífugas desaguadoras de lodo digerido anaerobiamente, empregado neste trabalho possui, além dos constituintes do esgoto doméstico removidos no tratamento, reagentes e produtos aplicados após o tratamento biológico, como polieletrólitos e sulfato de alumínio, que não estão presentes no efluente secundário utilizado por Guerra (2020), além de concentração de média de P até 20 vezes maior.

Nesse contexto, Cheng *et al.* (2009) relatam que a adsorção de fósforo em efluentes reais por meio de nanopartículas magnéticas está longe de ser bem compreendida, já que a diferença de resultados encontradas entre diferentes estudos pode estar relacionada a muitas

condições específicas, pois em cada estudo o método de síntese dos materiais, o efluente testado e os ânions coexistentes podem ser muito diferentes, indicando, assim, a necessidade de estudos mais aprofundados e que visem reunir informações que permitam a utilização da tecnologia em diferentes tipos de efluentes.

Assim como neste trabalho, Cheng *et al.* (2009) abordaram a presença de interferentes no lodo de esgotos, com o relato da queda considerável de rendimento após 6 ciclos de reúso, indicando a acumulação de alguma substância interferente, provavelmente devido a grande quantidade de impurezas e íons coexistentes contidos no lodos de ETE em comparação com o que é encontrado em soluções puras de fosfato, que interferem na adsorção de fosfato ligando-se a uma parte dos sítios ativos em seu material adsorvente.

No caso de efluentes de deságue de lodo de esgoto, a interferência dos íons competidores é potencializada, pois concentra os constituintes que são alvo de remoção durante o tratamento, assim como é feito com o P. Há que se ressaltar, porém, que o principal íon interferente identificado em outros estudos (Cheng *et al.*, 2009; Guerra *et al.*, 2020), o sulfato, tende a ser ainda mais concentrado no cenário da ETE Brasília Norte, uma vez que o polimento final é realizado com o emprego de sulfato de alumínio e o lodo dessa etapa é direcionado para as centrífugas, após a etapa de digestão anaeróbia.

Assim, o presente estudo, o primeiro a ser realizado com nanopartículas bimagnéticas core@shell do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para a remoção de P de efluente de centrífuga desaguadora de lodo digerido anaerobiamente, traz algumas contribuições e recomendações para que essa tecnologia possa ser aprofundada e passe, futuramente, a configurar uma opção para a aplicação em escala real no cenário das estações de tratamento de esgoto, caso comprovada a sua aplicabilidade. As principais conclusões e sugestões estão apresentadas no Capítulo 6.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção utilizando a nanopartícula bimagnética core@shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, conclui-se que:

A faixa inicial de dosagem adotada para o trabalho (25 a 1500 mg/L) não foi suficiente para atingir percentuais de remoção satisfatórios. Com a adoção de efluentes reais para os ensaios, sob condições naturais de pH e temperatura, era previsto que a eficiência na remoção de P sofresse interferência e o presente trabalho buscou contornar esse cenário com o aumento da dosagem dos nanoadsorventes.

A dosagem de nanopartículas deve ser elevada acima de 2 g/L para obter percentuais de remoção de P satisfatórios. A partir desse valor, passou a se atingir valores aceitáveis, com a remoção atingindo cerca de 35% após duas horas. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudossegunda ordem, com o tempo de meia vida ($1/K_2 \cdot q_e$) igual a 4,64 minutos e R^2 igual a 0,99032, o que permite a conclusão de que a quimissorção é dominante na cinética do processo.

Além disso, foi observado que o fosfato apresentou tendência de decair ao longo do tempo, interferindo nos resultados dos experimentos, o que permite concluir que o ensaio mais adequado para se trabalhar com efluentes reais, principalmente os mais complexos, como é o caso dos lodos de esgotos e seus derivados, é de fósforo total (PT).

Não obstante, a possível presença de íons competidores com os sítios ativos disponíveis na superfície do nanoadsorvente ficou evidente na adsorção de P com a nanopartícula, assim como a influência do pH fora de seu valor ótimo para a nanopartícula foi determinante para a redução na eficiência de captura de P.

Recomenda-se, para trabalhos futuros, o incremento das dosagens acima dessa 2 g/L, a fim de se obter as isotermas de adsorção para esse efluente e a definição da melhor faixa de concentração de nanoadsorventes para remoção de P. Além disso, devem ser analisadas com mais com mais profundidade a presença e a influência dos íons competidores, a fim de se

entender quais são os constituintes que causam maior interferência na adsorção, em conjunto com a proposição de estratégias para contorná-la.

Levando em consideração que uma das principais vantagens do fenômeno de adsorção utilizando nanopartículas magnéticas é a fácil separação do adsorvente do meio e a possibilidade de recuperação do adsorvente e adsorvato, recomenda-se também a realização de ensaios de dessorção de fósforo e reúso das nanopartículas utilizadas para a remoção de fósforo no efluente das centrífugas desaguadoras de lodo digerido anaerobiamente, bem como testes para recuperação do P da solução obtida ao fim dessas etapas, possibilitando a sua reintegração à cadeia produtiva e minimizando os efeitos do seu lançamento nos corpos receptores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adasa - Agência Reguladora de Águas, Energias e Saneamento Básico do Distrito Federal, Superintendência de Abastecimento de Água e Esgoto – SAE. (2016). *Relatório de Fiscalização do Sistema de Esgotamento Sanitário da Bacia do Lago Paranoá*. Brasília, DF.
- Adasa - Agência Reguladora de Águas, Energia e Saneamento Básico do Distrito Federal, Superintendência de Abastecimento de Água e Esgoto - SAE. Assessoria de Informações Regulatórias (2020). *Relatório de Monitoramento Regular nº 021/2019*. Brasília, DF.
- Adasa - Agência Reguladora de Águas, Energia e Saneamento Básico do Distrito Federal, Superintendência de Recursos Hídricos - SRH (2021). Manual Técnico e Administrativo de Outorga de Direito de Uso de Recursos Hídricos no Distrito Federal. Brasília, DF.
- APHA, AWWA, WPCF (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23a edição, Washington, E.U.A.
- Batista, L. F. (2015). *Lodos gerados nas Estações de Tratamento de Esgotos no Distrito Federal: Um estudo de sua aptidão para o condicionamento, utilização e disposição final*. Dissertação de mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 214 p.
- Bertolossi, V. M. (2019). *Avaliação do Processo de Ultrafiltração como Alternativa à Flotação por Ar Dissolvido para Tratamento do Efluente de Lodos Ativados – Estudo em Escala Piloto Aplicado ao Caso da Estação de Tratamento de Esgotos Brasília Norte*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 117p.
- Caesb - Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (2020), Esgotamento Sanitário. Disponível em <<https://www.caesb.df.gov.br/3-portal/esgoto.html>>. Acesso em: 28/11/2020.
- Campos, A. F. C., de Oliveira, H. A. L., da Silva, F. N., da Silva, F. G., Coppola, P., Aquino, R., Mezzi, A., Depeyrot, J. (2019). “Core-Shell Bimagnetic Nanoadsorbents for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions”. *Journal of Hazardous Materials*, **362**, 82-91.
- Chaudhuri, R. G., Paria, S. (2012). “Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications”. *Chem. Rev.*, 112, 4, 2373-2433.

- Cheng, X., Huang, X., Wang, X., Zhao, B., Chen, A., Sun, D. (2009). “Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc-aluminum layered double hydroxides”. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 958-964.
- Chislock, M. F., Doster, E., Zitomer, R. A., Wilson, A. E. (2013). “Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems”. *Nature Education*, **4(4)**, 10.
- Cornel, P., Schaum, C. (2009). “Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs”. *Water Science and Technology*, **59(6)**, 1069-1076.
- Dodds, W. K. (2007). “Trophic state, eutrophication and nutrient criteria in streams”. *TRENDS in Ecology and Evolution*, **22**, 12.
- Drenkova-Tuhtan, A., Schneider, M., Franzreb, M., Meyer, C., Gellermann, C., SEXTL, G., Mandel, K. e Steinmetz, H. (2017a). “Pilot-scale removal and recovery of dissolved phosphate from secondary wastewater effluents with reusable ZnFeZr adsorbent @ Fe₃O₄/SiO₂ particles with magnetic harvesting”. *Water Research*, **109**, 77-87.
- Drenkova-Tuhtan, A., Meyer, C., Schneider, M., Franzreb, M. (2017b). “Polishing of secondary wastewater effluents through elimination and recovery of dissolved phosphorus with reusable magnetic microsorbents”. *Proceedings of the Water Environment Federation Nutrient Symposium*. Fort Lauderdale, Florida, USA.
- Do, Q. C., Ko, S. O., Jang, A., Kim, Y., Kang, S. (2020). Incorporation of iron (oxyhydr)oxide nanoparticles with expanded graphite for phosphorus removal and recovery from aqueous solutions. *Chemosphere*, **259**, 127395.
- EPA – United States Environmental Protection Agency (2009). *Nutrient Control Design Manual*. Office of Research and Development. Washington, E.U.A, 104p.
- Esfahani, B. E., Bazargan, A., Asadi, F., McKay, G. (2019). *The Modified Bardenpho Process*. Handbook of Environmental Materials Management. 51 p.
- Faria, O. L. V. (2006). *Remoção de fósforo de efluentes da parboilização de arroz por absorção biológica estimulada em Reator em Batelada Sequencial (RBS) associada à precipitação química*. Tese de doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, RS, 96 p.
- Fu, C., Tran, H. N., Chen, X., Juang, R. (2020). “Preparation of polyaminated Fe₃O₄@chitosan core-shell magnetic nanoparticles for efficient adsorption of phosphate in aqueous solutions”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **83**, 235-246.

- GDF (2017), Governo do Distrito Federal, Plano Distrital de Saneamento Básico e de Gestão Integrada de Resíduos Sólidos, Tomo IV - Produto 2. Brasília, Empresa SERENCO LTDA.
- Guerra, A. A. A. M. (2020). *Remoção de Fósforo de Águas Residuárias Utilizando Nanoadsorventes Core@shell Bimagnéticos (CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃)*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Brasília, DF, 86p.
- Guerra, A. A. A. M., Campos, A. F. C., de Lima, R. M., Kern, C., da Silva, F. G., Gomide, G., Depeyrot, J., Amorim, A. K. B. (2020). “Efficient uptake of phosphorus from water by core@shell bimagnetic nanoadsorbents”. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 103888.
- Hach Company (2007). *DR 2800 Spectrophotometer - Procedures Manual*. 2ª edição, Alemanha.
- Harper, D. (1992). *Eutrophication of Freshwater - Principles, problems and restoration*. Springer-Science+Business Media Dordrecht, UK, 333p.
- Inea - Instituto Estadual do Meio Ambiente do Rio de Janeiro. Resolução Conema nº 90, de 08 de fevereiro de 2021. Estabelece critérios e padrões de lançamento de Esgoto Sanitário tratado em corpos receptores.
- Ingunza, M. D. P. D., Andrade Neto, C. O., Araújo, A. L. C., Souza, M. A. A., Medeiros, S. A., Borges, N. B., Hartmann, C. M. (2009). Caracterização física, química e microbiológica do lodo de fossa/tanque séptico. In: Andreoli, C. V. (Coord). Lodo de fossa e tanque séptico: caracterização, tecnologias de tratamento, gerenciamento e destino final. Programa de pesquisa em saneamento básico – PROSAB. Curitiba: ABES. p. 41-75.
- IPNI - International Plant Nutrition Institute (2019). Functions of phosphorus in plants. *Better Crop*, **83**, 1.
- Lai, L., Xie, Q., Chi, L., Gu, W., Wu, D. (2016). Adsorption of phosphate from water by easily separable Fe₃O₄@SiO₂ core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, **465**, 76-82.
- de Lima, R. M. (2020). “Remoção e recuperação de fósforo de águas residuárias utilizando nanoadsorventes core-shell bimagnéticos CoFe₂O₄@ γ -Fe₂O₃”. (Manuscrito não publicado). [s.l.]: [s.n.]
- Ma, P., Rosen C. (2014). “Land application of sewage sludge incinerator ash for phosphorus recovery: a review”. *Chemosphere*, **274**, 1-17.

- 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 em Ciência dos Materiais, Universidade de Brasília, 65p.
- Metcalf & Eddy (2016). *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos*. Tradução de Ivanildo Hespanhol e José Carlos Mierzwa. 5ed. AMGH Editora Ltda, São Paulo, Brasil, 1927p.
- Muisa, N., Nhapi, I., Ruziwa, W., Manyuchi, M. M. (2020). "Utilization of alum sludge as adsorbent for phosphorus removal in municipal wastewater: A review". *Journal of Water Process Engineering*, **25**, 101187.
- Nakazato, C. D. (2005). Efeitos da equalização de fluxos sobre o desempenho da estação de tratamento de esgotos Brasília Norte - ETEB Norte. Tese de Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília 151 p.
- do Nascimento, R. F., de Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. de Q., Raulino, G. S. C. (2014). *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil, 256p.
- do Nascimento, R. F., de Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. de Q., Raulino, G. S. C. (2020). *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*, **2ª Edição**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, Brasil, 309p.
- de Oliveira, H. A. L. (2016). *Síntese, Caracterização e Aplicação de Nano Adsorventes Magnéticos Visando à Remoção de Cr(VI) de Águas Residuais*. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais, Universidade de Brasília, Faculdade UnB Planaltina, Brasília, DF, 71p.
- Ou, W., Lan, X., Guo, J., Cai, A., Liu, P., Liu, Na., Liu, Y., Lei, Y. (2023). "Preparation of iron/calcium-modified biochar for phosphate removal from industrial wastewater." *Journal of Cleaner Production*, **383**, 135468.
- Quina, F. H. (2004). "Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos". *Quim. Nova*, Vol. 27. No. 6, 1028-2019.
- SC - Estado de Santa Catarina. Resolução Consema nº 181, de 02 de agosto de 2021. Estabelece as diretrizes para os padrões de lançamento de efluentes.
- Shan, S., Wang, W., Liu, D., Zhao, Z., Shi, W., Cui, F. (2020). "Remarkable phosphate removal and recovery from wastewater by magnetically recyclable La₂O₂CO₃/γ-Fe₂O₃ nanocomposites". *Journal of Hazardous Materials*, **397**, 112597.

- Singh, J., Kumar, P., Eid, E. M., Taher, A. M., El-Morsy, M. H. E., Osman, H. E. M., Al-Bakre, D. A., Kumar, V. (2023). “Phytoremediation of nitrogen and phosphorus pollutants from glass industry effluent by using water hyacinth (*Eichornia crassipes* (Mart.) Solms): Application of RSM and ANN techniques for experimental optimization”. *Environmental Science and Pollution Research*, **30**, 20590-20600.
- Thomann, R.V. and Mueller, J.A. (1987) *Principles of Surface Water Quality Modeling and Control*. Harper-Collins, New York, 644 p.
- Tu, Y., You, C. (2014). “Phosphorus adsorption onto green synthesized nano-bimetal ferrites: Equilibrium, kinetic and thermodynamic investigation”. *Chemical Engineering Journal*, **251**, 285-292.
- von Sperling, M. (2007). *Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal*. IWA Publishing, London, UK, 306 p.
- von Sperling, M., Neto, C. O. de A., Júnior, I. V., Florêncio, L. (2009). Impacto dos Nutrientes do Esgoto Lançado em Corpos de Água. Projeto PROSAB. *Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção*. ABES, Rio de Janeiro 428 p.
- von Sperling, M. (2018). *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgoto*. Editora UFMG, Belo Horizonte, Brasil, 472p.
- Xu, J., Luu, L., Tang, Y. (2016). “Phosphate removal using aluminum-doped magnetic nanoparticles”. *Desalination and Water Treatment*, **xx**, 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.
- Wang, W., Zhang, H., Zhang, L., Wan, H., Zheng, S., Xu, Z. (2015) “Adsorptive removal of phosphate by magnetic Fe₃O₄@C@ZrO₂”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **469**, 100-106.
- Wang, G., Yue, X., Zhang, S., Geng, Q., Zheng, J., Xu, X., Li, T., Pu, Y., Jia, Y., Lv, G., Xu, C., Wu, G., Yang, Z., Cheng, Z. (2022). “La(III) loaded Fe(III) cross-linked chitosan composites for efficient removal of phosphate from wastewater: Performance and mechanisms”. *Journal of Cleaner Production*, **379**, 134833.
- Worch, E. (2014) *Adsorption Technology in Water Treatment - Fundamentals, processes, and modeling*. De Gruyter, Alemanha, 345p.

- Zahed, M., Salehi, S., Tabari, Y., Farraji, H., Atai-Kachooei, S., Zinatizadeh, A. A., Kamli, N., Mahjouri, M. (2022). "Phosphorus removal and recovery: state of the science and challenges". *Environmental Science and Pollution Research*, **29**, 58561-58589.
- Zhang, H., Chen, J., Haffner, G.D. (2023). "Plateau Lake Water Quality and Eutrophication - Status and Challenges". *Water*, **15(2)**, 337.
- Zheng, X., Sun, P., Han, J., Song, Y., Hu, Z., Fan, H., Lv, S. (2014). "Inhibitory factors affecting the process of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) - A mini-review". *Process Biochemistry*, **49**, 2207-2213.
- Zhu, D., Che, Y., Yang, H., Wang, S., Wang, X., Zhang, S., Chen, H. (2020). "Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticle-containing biochar composites for efficient phosphorus removal from aqueous solution". *Chemosphere*, **247**, 125847.