



Avaliação da eficiência de adsorção e dessorção de fósforo por ferrita de zinco em sistema de fluxo contínuo (*stirred flow*)

Laura M. F. Moreira (PG)^{1*}, Matheus H. P. Araújo (PG)¹, Juliana C. Tristão (PQ)¹, Hudson W. P. de Carvalho^{2,3}

¹Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas (UFV – campus Florestal); ²Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP; ³Global Critical Zone Science Chair (GCZSC) – (UM6P – Marrocos)

*laura.m.fernandes@ufv.br

RESUMO

Nesse estudo, foi avaliada a capacidade de adsorção e dessorção de fósforo em sistema de fluxo contínuo de um material a base de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4), com o objetivo de investigar sua eficiência em condições dinâmicas, mais próximas das condições reais de tratamento de efluentes. A adsorção foi conduzida utilizando solução de fósforo (1 mg P L^{-1}), e a dessorção foi realizada com solução extratora de K_2CO_3 ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$). Uma curva inerte (sem adsorvente) foi utilizada como referência para estimar a quantidade de P retida ou liberada pelo material. Os resultados indicaram que o material apresenta bom desempenho na remoção de P, com capacidade de adsorção de $0,82 \text{ mg P g}^{-1}$. A dessorção foi possível com solução extratora de K_2CO_3 , indicando potencial para recuperação de P e reutilização do adsorvente. A aplicação em fluxo contínuo se demonstrou eficiente, evidenciando o potencial do material em sistemas de adsorção-dessorção voltados à remoção e recuperação de fósforo em meio aquoso.

Palavras-chave: Fluxo contínuo, Adsorção, Dessorção, Fósforo, Ferrita de zinco.

Introdução

O fósforo (P) é um macronutriente essencial, mas seu uso intensivo e descarte inadequado têm levado à sua presença crescente em ambientes aquáticos (1-3). A alta concentração de fósforo pode desencadear processos de eutrofização, promovendo o crescimento descontrolado de organismos autótrofos e comprometendo a qualidade e o uso da água (4,5). A adsorção tem sido considerado um método eficaz de remoção de contaminantes, apresentando vantagens como baixo custo, alta eficiência, fácil operação, além de não formar subprodutos (6). Embora estudos em sistema em batelada sejam amplamente utilizados, a avaliação em colunas de fluxo contínuo é fundamental por simular condições mais próximas das aplicações reais. Sistemas de fluxo contínuo são particularmente eficazes no tratamento de grandes volumes de efluentes e na condução de ciclos sucessivos de adsorção e dessorção, promovendo um aproveitamento mais eficiente do adsorvente (7). As ferritas espinélio são consideradas adsorventes promissores para o tratamento de água, sendo material bastante estáveis e por possuírem propriedades magnéticas (8-10). Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar um material a base de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) pelo método de coprecipitação e avaliar seu comportamento na adsorção e dessorção de fósforo em sistema de fluxo contínuo (sistema *stirred-flow*).

Experimental

Síntese do material e caracterização do material

O material foi sintetizado pelo método de coprecipitação. Nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram solubilizados em água deionizada na proporção molar 1:2 (Zn:Fe), sob agitação constante e aquecimento a 90°C . Após diluição completa dos sais, foi adicionado solução de NaOH (3 mol L^{-1}) como agente precipitante, até o pH atingir valores entre 12 e 13, momento em que se observou a formação de um precipitado marrom escuro. O precipitado foi mantido sob aquecimento por 1 hora e em seguida, lavado três vezes com água deionizada e levado para secagem em estufa por 24 horas. O material obtido foi triturado apresentando a consistência de um pó fino e nomeado ZnFeCP . Para caracterizar o material foram empregadas técnicas de DRX, espectroscopia Mössbauer, MEV-EDS, MET e análise de área superficial BET.

Experimento de adsorção e dessorção em sistema de fluxo contínuo – stirred flow

Os experimentos foram conduzidos em fluxo contínuo agitado (*stirred flow*), consistindo em duas etapas: adsorção e dessorção. O sistema experimental é constituído por uma bomba peristáltica, responsável por manter o fluxo constante da solução; um reator de náilon, onde o material adsorvente é acondicionado; e um coletor automático.



Os parâmetros utilizados durante o experimento foram: fluxo de 1 mL min^{-1} , 70 mg de material no interior do reator, sob agitação magnética (60 rpm) e temperatura ambiente. Na etapa de adsorção, foi colocada em fluxo uma solução de fósforo na concentração de 1 mg L^{-1} (pH 5 e preparada em $\text{KCl } 10 \text{ mmol L}^{-1}$). Foram coletados 60 pontos, em intervalos de 2 minutos, totalizando 120 minutos de experimento. Em seguida, na etapa de dessorção, a solução com P foi substituída por uma solução extratora de K_2CO_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 11,4), e mantida sob as mesmas condições da etapa anterior. Para avaliar a capacidade de sorção, foi obtida uma curva inerte, que representa a concentração de P ao longo do tempo na ausência de adsorvente. A comparação das áreas sob as curvas com e sem o adsorvente permitiu quantificar o P retido pelo material ou liberado durante o experimento. A determinação da concentração de P foi realizada utilizando o método do ácido ascórbico descrito no Standard Methods of Water and Wastewater, em leitor de microplacas.

Resultados e Discussão

Os resultados de DRX mostraram fases de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4 - COD 04-006-8036), além de óxido de zinco (ZnO - COD 04-003-2106) no material. Os espectros Mossbauer confirmaram a presença de componentes espectrais referentes a ferrita. Conforme as imagens de MET, o material apresentou nanopartículas de forma esferoidal, com tamanho médio de partículas de 5,1 nm. A análise BET indica uma área superficial específica de $43 \text{ m}^2/\text{g}$.

Com base no gráfico obtido (Figura 1), observa-se que, durante a etapa de adsorção, a concentração de fósforo (P) na curva referente ao material ZnFeCP é significativamente menor do que na curva inerte, indicando que uma parte do P foi adsorvido pelo material. A diferença entre as áreas sob as duas curvas reflete na quantidade de P retido pelo material, e indica que o material apresentou desempenho efetivo na remoção de P em fluxo contínuo. De acordo com os cálculos, a capacidade de adsorção do material foi de $0,82 \text{ mg P g}^{-1}$. Na etapa de dessorção, observa-se uma redução rápida da concentração na curva inerte, como esperado, já que o fósforo presente inicialmente no sistema é removido com a troca da solução. A curva do ZnFeCP apresenta um pico logo no início da dessorção, indicando a dessorção imediata de parte do fósforo previamente adsorvido. Ao longo da etapa de dessorção, o fósforo é liberado gradualmente pelo material. A capacidade de dessorção do material foi de $0,34 \text{ mg P g}^{-1}$. Os resultados indicam que, nas condições experimentais adotadas, 42% do fósforo previamente adsorvido foi removido pela solução extratora de carbonato de potássio (K_2CO_3).

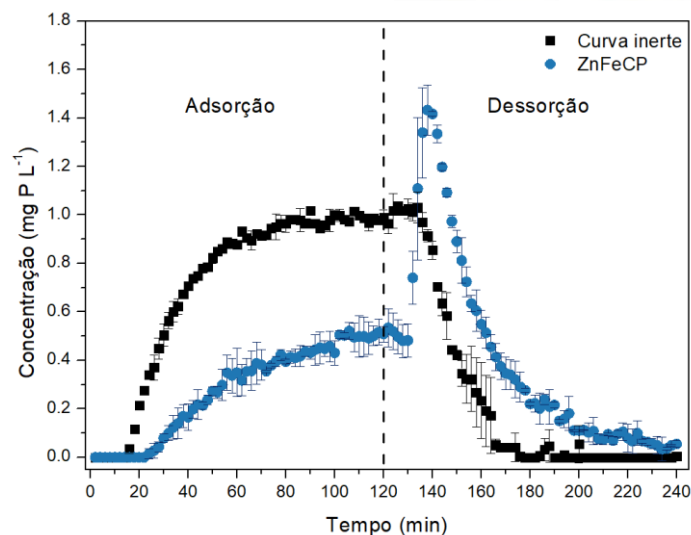


Figura 1. Curvas de concentração de P em função do tempo obtidas no experimento de adsorção/dessorção em *stirred flow*.

Conclusões

O material ZnFeCP mostrou eficiência na remoção de fósforo, conforme evidenciado pela diferença da área entre a curva inerte e a curva do material durante a fase de adsorção. Foi possível realizar a dessorção utilizando uma solução extratora de K_2CO_3 , indicando que o material apresenta potencial para a remoção e posterior liberação de P, o que poderia ser útil para a reciclagem desse nutriente e reutilização do material adsorvente. As curvas obtidas podem auxiliar no desenvolvimento de modelos cinéticos para compreensão dos mecanismos de adsorção e dessorção de fósforo no material.

Agradecimentos

A FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo financiamento de bolsas e auxílios concedidos. Ao núcleo multiusuário da UFV-Florestal e ao centro de microscopia da UFMG.

Referências

1. K. C. Rutteberg. in *Treatise on Geochemistry*, H. D. Holland, K. K. Turekian, Eds.; Elsevier, Oxford, **2003**; Vol. 8, 585–643.
2. M. O. Usman et al., *Water Sci. Technol.* **2022**, 86, 3113.
3. Y. Tu; C. You; C Chang; M. Mei, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, 46, 148–154.
4. I. W. Almanassra et al., *Chem. Eng. J.* **2021**, 409, 128211.
5. P. Loganathan et al., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2014**, 44, 847–907.
6. N. Dhiman, *Waste Manag. Bull.* **2024**, 2, 43–57.
7. R. F. Nascimento et al., *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*, Imprensa Universitária - UFC, 2ª ed., Fortaleza, **2020**.
8. A. Ivanets et al., *J. Hazard. Mater.* **2021**, 411, 124902.
9. M. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 269–280.
10. W. Gu et al., *Chem. Eng. Res. Des.* **2017**, 117, 706–714.