

APLICACIÓN DE MICROPARTÍCULAS DE MAGNETITA PARA LA ADSORCIÓN DE FÓSFORO EN MUESTRAS DE AGUAS EUTRÓFICAS

Application of magnetite microparticles for phosphorus adsorption in eutrophic water samples

 ¹ Paola Toala  ⁴ Oscar Danilo Gavilanez
 ² Rosa Ormaza-Hugo *  ⁵ Graciela Guerrero Morocho
 ³ Iraida Gavilanez Alvarez  ⁶ Marlon Estrella Semblantes

¹ Sociedad de Lucha Contra el Cáncer, Quito, Ecuador.

² Universidad Nacional de Chimborazo, Facultad de Ingeniería, Riobamba, Ecuador.

³ Universidad Técnica de Ambato, Facultad de Ciencias Humanas y de la Educación, Ambato, Ecuador.

⁴ Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Informática y Electrónica, Riobamba, Ecuador.

⁵ Universidad Nacional de Chimborazo, Facultad de Ciencias de la Educación, Humanas y Tecnologías, Riobamba, Ecuador.

⁶ Unidad Educativa San José La Salle, Latacunga, Ecuador.

* rosa.ormaza@unach.edu.ec

RESUMEN

La eutrofización generada por el exceso de nutrientes, provoca un crecimiento desbordante de algas y otras plantas que deterioran la calidad del agua. Por ello, el objetivo del estudio fue evaluar la eficiencia de micropartículas magnéticas de hierro en la adsorción de fósforo en aguas eutróficas. Para esto, se sintetizó micropartículas de magnetita por coprecipitación química y se caracterizaron a través de espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido. Se aplicaron a muestras de agua, 10, 20 y 40 mL de suspensión de micropartículas, durante 5 y 10 minutos usando sonicación. Los parámetros analizados antes y después del tratamiento fueron fósforo, demanda química de oxígeno, turbidez y pH. Los resultados evidenciaron que el tratamiento con 40 mL de micropartículas y 10 minutos de sonicación removió el 94.1% de fósforo. La cantidad de micropartículas en suspensión y el tiempo de interacción influenciaron significativamente el porcentaje de remoción de fósforo ($p=0.000$ y $p=0.006$). Además, se redujo el pH y la turbidez de las muestras de agua analizadas. Los datos evidencian el potencial de las micropartículas de magnetita para la adsorción de fósforo, pudiendo ser considerada como una alternativa viable, eficaz y selectiva.

Palabras claves: Adsorción, Eutrofización, Fósforo, Magnetita, Micropartículas.

ABSTRACT

Eutrophication, caused by excess nutrients, causes an overflow of algae and other plants that deteriorates water quality. In this context, the objective of this study was to evaluate the efficiency of magnetic iron microparticles in phosphorus adsorption in eutrophic waters. To this end, magnetite microparticles were synthesized by chemical coprecipitation and characterized using infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. Ten, 20, and 40 mL of microparticle suspension were applied to water samples for 5- and 10-minutes using sonication. The parameters analyzed before and after treatment were phosphorus, chemical oxygen demand, turbidity, and pH. The results showed that treatment with 40 mL of microparticles and 10 minutes of sonication removed 94.1% of the phosphorus. The number of suspended microparticles and the interaction time significantly influenced the percentage of phosphorus removal ($p=0.000$ and $p=0.006$). Furthermore, the pH and turbidity of the analyzed water samples were reduced. The data demonstrate the potential of magnetite microparticles for phosphorus adsorption, making them a viable, effective, and selective alternative.

Keywords: Adsorption, Eutrophication, Phosphorus, Magnetite, Microparticles.

I. INTRODUCCIÓN

Las actividades antropogénicas generan una serie de contaminantes que llegan a los cuerpos acuíferos y, a pesar de existir tratamiento de las aguas, no se logran eliminar completamente, convirtiéndose en un problema ambiental y de salud pública a escala mundial (1). Derivado de esta problemática, existe un exceso de nutrientes, como por ejemplo el fósforo (esencial para el crecimiento del fitoplancton) en embalses y cursos de agua que, sumado a otros factores como modificaciones hidrológicas o cambios de temperatura, pueden causar eutrofización, siendo una de las causas más comunes del deterioro de la calidad del agua por la mayor acumulación de materia orgánica y sobrecrecimiento de algas (2,3).

La proliferación de algas, en particular cuando están dominadas por cianobacterias, no solamente son capaces de producir toxinas y olores nocivos, sino también ocasionan la aparición de un bajo nivel de oxígeno disuelto que puede dar lugar a una reducción de la biodiversidad de peces y otras especies acuáticas (4). Aunque los efectos de la eutrofización son fácilmente visibles, el proceso como tal es complejo y ofrece dificultades de cuantificación; para su seguimiento se utilizan desde técnicas de inspección visual hasta técnicas de vanguardia como marcaje con isótopos radiactivos y tecnología de información satelital (5,6).

La determinación de las cargas de nutrientes que es capaz de asimilar la masa de agua puede ser difícil porque, a diferencia de otras sustancias específicas, cierta cantidad de nutrientes es esencial para mantener la vida acuática (7). De acuerdo con esto, es necesario controlar la entrada excesiva de nutrientes y otros parámetros que favorecen la eutrofización, de modo que es importante rastrear la fuente de los nutrientes (8).

El fósforo es un nutriente necesario para el desarrollo vegetal y también contribuye al mantenimiento de los ecosistemas, se encuentra naturalmente en las aguas superficiales y, tiene un impacto en la cantidad de biomasa en los cuerpos de agua, altera el control de la erosión, conservación de biodiversidad, etc. (9). En condiciones naturales, su circulación está regulada en un ciclo y su cantidad total en los ecosistemas no cambia significativamente. El

ciclo del fósforo es un proceso importante del sistema terrestre que ha presentado variaciones a lo largo del tiempo, específicamente, el ciclo moderno del fósforo está dominado por la agricultura y la actividad humana (10). La carga fluvial natural de fósforo se ha duplicado debido al mayor uso de fertilizantes, la deforestación, la pérdida de suelo y las fuentes de aguas residuales (11). Esto ha llevado a la eutrofización de lagos y áreas costeras y seguirá teniendo un impacto durante varios miles de años según los modelos futuros de las actividades humanas (12).

Ramasahayam et al. (2014) (13), mencionan que la eliminación de fósforo del agua es una preocupación mundial considerando los efectos ambientales perjudiciales que tiene su exceso, puesto que puede provocar una mala calidad del agua y la pérdida de vida acuática. En un intento por prevenir los efectos ambientales nocivos del exceso de fósforo, se han diseñado varias técnicas para eliminarlo de las aguas residuales, las cuales van desde la adsorción y la precipitación hasta la eliminación mejorada de fósforo biológico (14). Algunos de estos son la adsorción y la precipitación, los cuales requieren predominantemente el uso de diferentes metales en el proceso de eliminación de fósforo (13).

La adsorción de fosfatos sobre magnetita y otros óxidos se ha estudiado ampliamente debido a su alta afinidad y facilidad de recuperación del sorbente. En magnetita, se ha demostrado la formación de complejos internos mediante intercambio de ligandos, junto con un excelente rendimiento en la inmovilización de capas nanoestructuradas sobre soportes porosos. De igual manera, las nanopartículas de dióxido de circonio han demostrado excelentes capacidades y selectividad hacia aniones competidores (15–18).

Partiendo de estos procedimientos, el objetivo del estudio fue sintetizar micropartículas magnéticas de hierro, caracterizar el material y utilizarlo para la adsorción de fósforo en aguas con características eutróficas, de forma que el uso de micro materiales se convierta en una estrategia tecnológica prometedora para mejorar la calidad de aguas eutróficas. Además, en el estudio se realiza la separación y recuperación de las micropartículas empleando un separador magnético de alto gradiente (15).

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Químicos.

Las sustancias químicas utilizadas fueron cloruro férrico hexahidratado (pureza: 97.0-98.0%), sulfito de sodio (pureza: 98%), hidróxido de sodio (pureza: 97%) y ácido oleico (pureza: 90%). No se realizó ninguna purificación adicional a los compuestos empleados y fueron provistos por Sigma-Aldrich.

Síntesis de micropartículas de magnetita.

Siguiendo la metodología utilizada por Daou et al. y Fu et al. (16-17), las micropartículas magnéticas fueron sintetizadas por coprecipitación estequiométrica y absorción superficial. Una solución de 150 mL fue preparada con 4.8 g de NaOH, 17.98 mL de agua destilada, 224.8 mg de Na_2SO_3 y 449.6 mg de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se utilizó 0.899 mL de $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ como surfactante protector ante la oxidación y agregados en disolución. Las micropartículas fueron separadas del surfactante por medio de decantación con agua destilada y filtrada, y luego con un imán de 0.2 Teslas.

Caracterización de las micropartículas de magnetita.

La caracterización fue orientada al desempeño en una matriz real (pH, turbidez, DQO, P), dejando el área superficial y las isothermas para un estudio posterior de caracterización intrínseca. Por lo que, la información morfológica de las micropartículas se estudió con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB/EDS) JEOL, JSM-IT100LA. Las muestras se prepararon con una gota de ferrofluido en un porta muestras y se secaron dentro de la mufla SNOL, modelo 3/1100 LHM01. Luego se aplicó una cinta oscura doble faz de carbono. Se usó el espectrómetro JASCO FT/IR-4100 y el programa Spectra Manager para identificar los grupos funcionales de las micropartículas de magnetita. Se preparó la muestra con agua destilada y filtrada con una gota de ferrofluido (19,20).

Recolección y preprocesamiento de muestras de agua.

El muestreo se realizó en un ecosistema acuático léntico, ubicado en la provincia de Chimborazo-Ecuador denominado "Laguna de San Antonio de Padua". La metodología de muestreo fue según

la Norma Técnica Ecuatoriana (INEN), literal 4. Se tomó una muestra compuesta con un total de 6 litros de agua a 1 metro de profundidad. La muestra se almacenó en una botella ámbar de vidrio previamente esterilizada (21).

Evaluación del estado trófico de las muestras de agua

De la muestra pretratamiento y de las muestras post tratamiento se realizaron los siguientes análisis: concentración de fósforo reactivo, demanda química de oxígeno, turbidez y pH (in situ y laboratorio). El análisis de P reactivo se realizó mediante el fotómetro Hach, DR 2800 y el método de aminoácido (8178), colocando 10 mL de la muestra con una disolución de PhosVer3 (18). Para la determinación de la DQO se utilizó el fotómetro Hach, DR 2800, un tubo reactivo y 2 mL de la muestra bajo las siguientes condiciones: 160°C y 120 min. Se midió la turbidez con un turbidímetro Hach Ratio XR usando el método nefelométrico, con 20 mL de muestra (22). Se determinó el pH en campo mediante el método potenciométrico, con el uso del potenciómetro Hanna HI, 98128, en la parte más cercana al centro de la "Laguna de San Antonio de Padua" y para las muestras post tratamiento se identificó el pH en laboratorio, con 20 mL de cada muestra (23).

Remoción de fósforo de muestras de agua.

Se prepararon tres diferentes tratamientos que consistieron en agregar 10 mL (T_1), 20 mL (T_2) y 40 mL (T_3) de micropartículas de magnetita (50 gL^{-1}) (24), en 300 mL de agua extraída de la "Laguna de San Antonio de Padua". La mezcla e interacción en cada tratamiento se realizó con 5 y con 10 minutos de sonicación mediante un procesador ultrasónico SONICS Vibra Cell VC 505 / VC 750, con 40% de amplitud de onda. Con la desaparición de agregados que se observaban en el fondo del recipiente, se verificó la homogeneización gradual de las muestras. Se realizó un triplicado de cada tratamiento ($n=3$) con el objetivo de determinar el efecto sobre la eficiencia de adsorción de P al aumentar las concentraciones de micropartículas de magnetita, y el efecto que tiene el tiempo de interacción en la eficiencia de eliminación de fósforo (25,26).

La eficiencia de remoción de fósforo (medido en %, Pr), que se precisa como la relación entre la concentración inicial de P y la concentración de

P adsorbido fue determinada por la siguiente ecuación (27):

$$P_r = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Donde, Pr es el porcentaje de remoción. C_o es la concentración (mg/L) inicial y Ce la concentración de fósforo luego del tratamiento.

Recuperación de micropartículas de magnetita

Concluido el proceso de adsorción de fósforo y con el fin de obtener agregados y des homogeneizar, se procedió a centrifugar cada muestra. Para retirar el agua de cada muestra post tratamiento y evitar el flujo de las micropartículas, se utilizó un imán de 0.2 T, logrando que éstas se agrupen en un solo lugar. El agua tratada se colocó en botellas ámbar para su posterior análisis. Se agregó alcohol etílico con calidad analítica a las micropartículas retenidas, con el objetivo de conservar sus propiedades (26).

Análisis Estadístico

Mediante un Análisis Factorial Mixto, se realizó un estudio de las unidades experimentales con el objetivo de comprobar a través de la prueba Greenhouse-Geisser, si la suspensión de micropartículas y el tiempo de interacción influyen significativamente en los parámetros fisicoquímicos analizados. En el análisis se consideraron los datos obtenidos tras 5 y 10 minutos de interacción con 10, 20 y 40 mL de suspensión a las que las muestras fueron expuestas. Para el análisis estadístico se usó el software SPSS.

III. RESULTADOS

Identificación de micropartículas

El espectro obtenido mediante espectroscopía IR (Figura 1) evidenció las bandas de absorción propias de los grupos funcionales predominantes en las MPMs de hierro. Estos son: el grupo hidroxilo (O-H), representado por la banda 3310.21 cm⁻¹, ubicada entre las bandas 3200 cm⁻¹ y 3500 cm⁻¹ como se indica en el estudio de Dai F et al. (2023) (28) y, la banda 654.715 cm⁻¹ que es una vibración característica producida por el estiramiento de Fe-O-Fe (29–32).

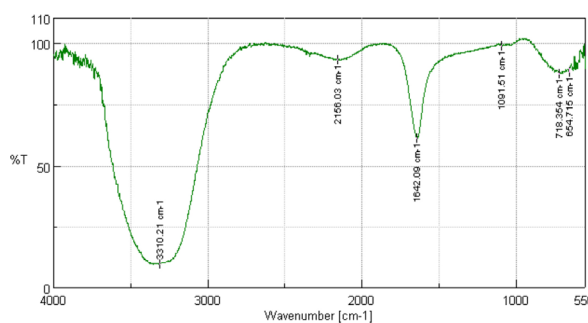


Figura 1. Espectrograma FTIR de las micropartículas magnéticas de hierro. Bandas de absorción de los grupos funcionales presentes en las partículas magnéticas de hierro.

Morfología y tamaño de las micropartículas

Con el fin de determinar si con el proceso de síntesis se obtuvo micropartículas, las muestras fueron visualizadas a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) con un aumento de 1000x, una escala de 10 μm, un voltaje de 12.0 kV y una viscosidad de 1675 cps. Las imágenes fueron analizadas con el software Image J, y se obtuvo información morfológica (Figura 2) que corresponde a micropartículas. Con el análisis de las partículas representativas se determinó que; las micropartículas presentan una estructura cristalina amorfa; tienen un diámetro que oscila entre 1.93 μm y 2.84 μm, con un diámetro medio de 2.47 μm.

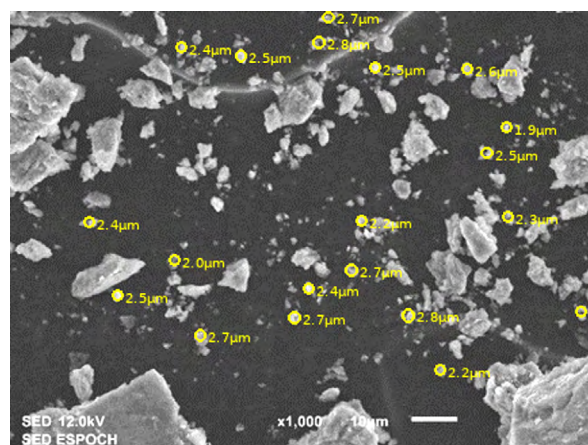


Figura 1. Aumento MEB 10000x. Micrografía que muestra la formación de micro cristales de hierro (magnetita).

Estado trófico de las muestras de agua

Las características pretratamiento de las aguas provenientes de la Laguna de San Antonio de Padua, ubicada en la provincia de Chimborazo-Ecuador que fueron determinadas mediante análisis fisicoquímico y biológico, se muestran en

la Tabla 1. La concentración de fósforo reactivo, medida por la cantidad de ortofosfatos disueltos o particulados en formas orgánicas e inorgánicas, y al ser un nutriente limitante para la producción primaria, fue un factor determinante en el estado trófico del sistema acuático estudiado (33–35). La clorofila-a se utilizó para identificar variaciones en la biomasa del fitoplancton, responsable directo de la salud del ecosistema (36). Esto proporcionó una indicación inmediata de la variabilidad de los nutrientes.

Tabla 1. Parámetros analizados de la muestra de agua y determinación del estado trófico.

Parámetro	Unidad	Valor	Estado Trófico
Clorofila-a	(mg/L)	35.2	γ Eutrófico ^a
pH	-	10.14	
Turbidez	(NTU)	11.13	
Fósforo reactivo	(mg/L)	0.17	β Eutrófico ^a
DQO	(mg/L)	48	

^a Estado trófico (37)

Adsorción de fósforo

Considerando que la DQO permite evaluar la carga contaminante (38). La Figura 3.A. muestra su evolución con un tiempo de interacción de 5 y 10 minutos. A los 5 minutos se observaron valores promedio de 47 mg/L, 58 mg/L y 63 mg/L en las muestras tratadas con suspensiones de 10 mL, 20 mL y 40 mL de MPMs, respectivamente. Mientras que, con 10 minutos de interacción, el mayor incremento (128 mg/L) se refleja con la suspensión de 10 mL.

La evolución de la turbidez en las muestras de agua (Figura 3.B.), indica que, los mejores resultados se consiguieron con los dos tiempos de contacto empleados, con la suspensión de 20 mL de ferrofluido, ya que se redujo cerca del 27 % de turbidez, obteniendo resultados de 8.17 NTU a los 5 minutos y de 8.13 NTU a los 10 minutos. Se asumió entonces que, la cantidad de fitoplancton y material en suspensión tiene una disminución aceptable.

En la Figura 3.C., se muestra los valores de pH una vez aplicadas las suspensiones y posterior al tiempo de contacto. Con 10 mL de suspensión el pH se redujo hasta 7.3, mientras que, los valores (menor 8.4, mayor 8.7) con 20 y 40 mL de ferrofluido fueron similares (media de 8.5).

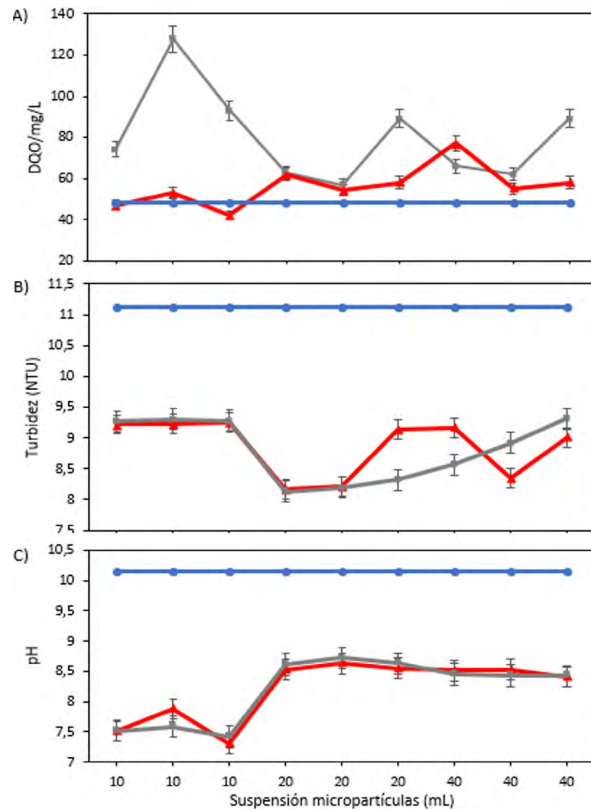


Figura 3. Parámetros analizados luego de los tratamientos con suspensiones de 10, 20 y 40 mL. A) DQO, B) turbidez, y C) pH.

La variación de la concentración de P a distintos niveles de pH que se observa en la Figura 4, muestra que, en el tratamiento realizado con 40 mL de suspensión con un tiempo de interacción de 5 minutos, la eliminación de P alcanzó un 88.2% con una concentración de 0.02 mg/L. Mientras que, con menores cantidades de suspensión de ferrofluido; en este caso 20 y 10 mL, el porcentaje de fósforo eliminado se redujo a valores de hasta 47.1% y 35.3% respectivamente. En los tratamientos con un tiempo de interacción de 10 minutos, con 40 mL de suspensión se alcanzó una reducción de hasta un 94.1%, observándose también que, con menores cantidades de ferrofluido, la eliminación de P de las muestras se vio afectada como en el caso anterior (interacción de 5 min).

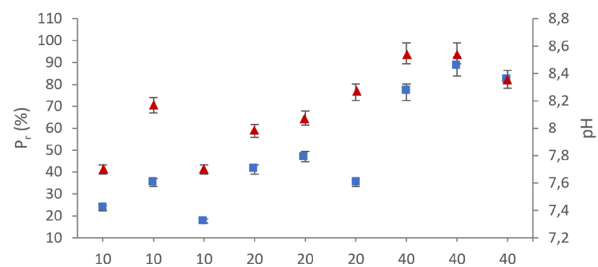


Figura 4. Parámetros analizados luego de los tratamientos con suspensiones de 10, 20 y 40 mL. A) DQO, B) turbidez, y C) pH.

IV. DISCUSIÓN

Considerando la morfología y el tamaño de las micropartículas resultantes del proceso de síntesis, se puede deducir que, el surfactante actuó de forma correcta e influyó positivamente en las propiedades morfológicas de la magnetita, ya que su adecuada aplicación, permitió la homogeneización de los tamaños (32). La cantidad de reactivo resultó suficiente para generar un número de interacciones adecuado para la producción de la sal precursora de las MPMs (39). Además, la coprecipitación de óxidos de hierro genera nano cristales de magnetita que tienden a agregarse en el medio acuoso por el balance de las fuerzas de van der Waals y electrostáticas, y en este caso, por las interacciones dipolares magnéticas, formando agregados micrométricos como los observados (40,41).

A partir de los tratamientos con 10, 20 y 40 mL de suspensión de MPMs, se observó que, la dosis más alta mantuvo una eficiencia de remoción superior, en tanto que, el tiempo intervino como factor secundario. Este comportamiento es coherente con la mayor disponibilidad de sitios activos y con la mejor dispersión provocada por la sonicación con mayor carga de sorbente.

Los resultados de la evaluación inicial de la clorofila-a (35.2 mg/L) confirmaron la presencia de biomasa fitoplanctónica elevada y relación con el fósforo disponible en el sistema. Mientras que, con los resultados alcanzados, luego de la aplicación de los diferentes tratamientos para la adsorción de fósforo, se observó que, la reducción del 27 % de turbidez sugiere co-remoción de sólidos en suspensión y parte de la fracción algal por agregación y adsorción sobre la magnetita y su posterior separación magnética. Esto concuerda con el alto porcentaje de eliminación de fósforo (94,1%), que redujo la fracción disponible de fitoplancton y la posibilidad de nuevas proliferaciones a corto plazo. En los ensayos, aunque la turbidez se redujo, la DQO aumentó con ciertos tratamientos, lo que sugiere que, además de la adsorción y la co-eliminación de sólidos en suspensión, también influyeron las aportaciones de materia oxidable al líquido y la redistribución de coloides durante la sonicación.

La reducción de la cantidad de fósforo presente en las muestras de agua provenientes de un ecosistema eutrófico, fue superior a los resultados obtenidos en el estudio de Merino-Martos et al.

(2015) (24), en el que redujeron el 72% de fósforo en un ensayo similar con NPMs.

Los resultados también evidenciaron que, mientras mayor fue el tiempo de contacto al que estuvo sujeto el medio, mayor fue la DQO (42). Esto puede atribuirse a que la cantidad de sustancias inorgánicas susceptibles a la oxidación, se incrementó, evidenciando la necesidad de realizar purificación física al momento de la obtención de las MPMs (43).

Durante el proceso de remoción de fósforo, como el pH es un factor de crecimiento para muchos organismos y ejerce una notable influencia en la eutrofización, cuando este es ácido (44), es clara la efectividad que puede llegar a tener la aplicación de MPMs en el tratamiento de aguas eutróficas (25).

Los resultados son coherentes con un mecanismo de complejación superficial no redox del ortofosfato sobre magnetita en condiciones óxicas; por lo que, ensayos futuros con pH controlado y Eh permitirán cuantificar la contribución de precipitación bajo ambientes reductores (45,46). Es claro que, por el origen de las MPMs, la cantidad de suspensión modifica el pH. Entonces, la relación de la cantidad de ferrofluido y tiempo de interacción, con la eliminación de P es inversamente proporcional, según se muestra también con el análisis de efectos intra sujetos con intervención de ambos factores. Valores de $p=0.000$ y $p=0.006$, implican que el tiempo y la suspensión de MPMs influyen significativamente en los análisis.

V. CONCLUSIONES

La variación de parámetros controlables como temperatura y tiempo de agitación en el proceso de síntesis, aporta información sobre el proceso de adsorción superficial mediante el método de coprecipitación; lo que permitió obtener muestras estables en tamaño y estructura.

La demanda química de oxígeno no representó interferencias en la eficiencia de adsorción de P, a pesar de haber sido uno de los niveles más altos reportados en la inactivación con NPMs en aguas eutróficas.

El uso de MPMs como agente inactivador de P proveniente de cuerpos de agua eutrofizados, en

diferentes cantidades y tiempos de interacción reduciendo fósforo reactivo en diferentes proporciones. permite obtener rangos de inactivación importantes para mejorar la calidad del agua,

VII. REFERENCIAS

1. Zhao X, Wang J, Xie H, Liang E, Cai H. Anthropogenic activities disturb phytoplankton taxa and functional groups in an urban river. *Environ Res.* 2025;265:120411. doi:10.1016/J.ENVRES.2024.120411.
2. Le Moal M, Gascuel-Oudou C, Ménesguen A, Souchon Y, Étrillard C, Levain A, et al. Eutrophication: a new wine in an old bottle? *Sci Total Environ.* 2019;651:1–11. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.139.
3. Wojtkowska M, Bojanowski D. Assessing trophic state of surface waters of Służewiecki Stream (Warsaw). *Appl Water Sci.* 2021;11:118. doi:10.1007/S13201-021-01446-W.
4. Tanvir RU, Hu Z, Zhang Y, Lu J. Cyanobacterial community succession and associated cyanotoxin production in hypereutrophic and eutrophic freshwaters. *Environ Pollut.* 2021;290:118056. doi:10.1016/J.ENVPOL.2021.118056.
5. Yang Y, Li Q, Yan S, Zhang P, Zhang H, Kong X, et al. Eutrophication promotes resource use efficiency and toxin production of *Microcystis* in a future climate warming scenario. *Environ Res.* 2024;263:120219. doi:10.1016/J.ENVRES.2024.120219.
6. García Miranda FG, Miranda Rosales V. Eutrofización, una amenaza para el recurso hídrico. Vol. 2. México (CDMX): Universidad Nacional Autónoma de México; Asociación Mexicana de Ciencias para el Desarrollo Regional A.C.; 2018.
7. Abell JM, Özkundakci D, Hamilton DP, Van Dam-Bates P, McDowell RW. Quantifying the extent of anthropogenic eutrophication of lakes at a national scale in New Zealand. *Environ Sci Technol.* 2019;53:9439–52. doi:10.1021/ACS.EST.9B03120.
8. Bhagowati B, Ahamad KU. A review on lake eutrophication dynamics and recent developments in lake modeling. *Ecohydrol Hydrobiol.* 2019;19:155–66. doi:10.1016/J.ECOHYD.2018.03.002.
9. Shao L, Peng Y, Liu H, Zhao R, Jiang L, Li Y, et al. Applied phosphorus is maintained in labile and moderately occluded fractions in a typical meadow steppe with the addition of multiple nutrients. *J Environ Manage.* 2023;345:118807. doi:10.1016/J.JENVMAN.2023.118807.
10. Feng L, Cao B. Regulation of soil microorganisms and phosphorus cycling genes on soil phosphorus availability in desert steppe under warming and phosphorus input. *Eur J Soil Biol.* 2025;125:103728. doi:10.1016/J.EJSOBI.2025.103728.
11. Boeykens SP, Piol MN, Samudio Legal L, Saralegui AB, Vázquez C. Eutrophication decrease: phosphate adsorption processes in presence of nitrates. *J Environ Manage.* 2017;203:888–95. doi:10.1016/J.JENVMAN.2017.05.026.
12. Filippelli GM. The global phosphorus cycle: past, present, and future. *Elements.* 2008;4:89–95. doi:10.2113/GSELEMENTS.4.2.89.
13. Ramasahayam SK, Guzman L, Gunawan G, Viswanathan T. A comprehensive review of phosphorus removal technologies and processes. *J Macromol Sci A.* 2014;51:538–45. doi:10.1080/10601325.2014.906271.
14. Ren Y, Zheng W, Duan X, Goswami N, Liu Y. Recent advances in electrochemical removal and recovery of phosphorus from water: a review. *Environ Funct Mater.* 2022;1:10–20. doi:10.1016/J.EFMAT.2022.04.003.
15. Zach-Maor A, Semiat R, Shemer H. Adsorption–desorption mechanism of phosphate by

- immobilized nano-sized magnetite layer: interface and bulk interactions. *J Colloid Interface Sci.* 2011;363:608–14. doi:10.1016/J.JCIS.2011.07.062.
16. Daou TJ, Begin-Colin S, Grenèche JM, Thomas F, Derory A, Bernhardt P, et al. Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles. *Chem Mater.* 2007;19:4494–505. doi:10.1021/CM071046V.
 17. Fu H, He H, Zhu R, Ling L, Zhang W, Chen Q. Phosphate-modified magnetite@ferrihydrite as a magnetic adsorbent for Cd(II) removal from water, soil, and sediment. *Sci Total Environ.* 2021;764:142846. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2020.142846.
 18. Zach-Maor A, Semiat R, Shemer H. Synthesis, performance, and modeling of immobilized nano-sized magnetite layer for phosphate removal. *J Colloid Interface Sci.* 2011;357:440–6. doi:10.1016/J.JCIS.2011.01.021.
 19. Reyes-Villegas A, De León Ramírez I, Hernández Guevara E, Pérez Sicairos S, Hurtado Ayala A, Landeros Sánchez B. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles for photocatalysis of nitrobenzene. *J Saudi Chem Soc.* 2020;24:223–35. doi:10.1016/J.JSCS.2019.12.004.
 20. Xiao W, Jones AM, Collins RN, Bligh MW, Waite TD. Use of Fourier transform infrared spectroscopy to examine the Fe(II)-catalyzed transformation of ferrihydrite. *Talanta.* 2017;175:30–7. doi:10.1016/J.TALANTA.2017.07.018.
 21. Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN). Agua. Calidad de agua. Muestreo. Técnicas de muestreo. Quito: INEN; 2013.
 22. Toala Cadena PI. Inactivación de fósforo en aguas eutróficas mediante la aplicación de nanopartículas magnéticas de hierro (magnetita) [tesis]. Riobamba: Escuela Superior Politécnica de Chimborazo; 2019.
 23. American Public Health Association (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 24th ed. Washington (DC): APHA; 2017. doi:10.2105/SMWW.2882.082.
 24. Merino-Martos A, de Vicente J, Cruz-Pizarro L, de Vicente I. Setting up high gradient magnetic separation for combating eutrophication of inland waters. *J Hazard Mater.* 2011;186:2068–74. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2010.12.118.
 25. De Vicente I, Merino-Martos A, Cruz-Pizarro L, de Vicente J. On the use of magnetic nano- and microparticles for lake restoration. *J Hazard Mater.* 2010;181:375–81. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.020.
 26. De Vicente I, Merino-Martos A, Guerrero F, Amores V, de Vicente J. Chemical interferences when using high gradient magnetic separation for phosphate removal: consequences for lake restoration. *J Hazard Mater.* 2011;192:995–1001. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.090.
 27. Gulati RD, Pires LMD, Van Donk E. Lake restoration studies: failures, bottlenecks and prospects of new ecotechnological measures. *Limnologica.* 2008;38:233–47. doi:10.1016/J.LIMNO.2008.05.008.
 28. Dai F, Zhuang Q, Huang G, Deng H, Zhang X. Infrared spectrum characteristics and quantification of OH groups in coal. *ACS Omega.* 2023;8:17064. doi:10.1021/ACSOMEGA.3C01336.
 29. Fathi M, Alami-Milani M, Geranmayeh MH, Barar J, Erfan-Niya H, Omid Y. Dual thermo- and pH-sensitive injectable hydrogels of chitosan/(poly(N-isopropylacrylamide-co-itaconic acid)) for doxorubicin delivery in breast cancer. *Int J Biol Macromol.* 2019;128:957–64. doi:10.1016/j.ijbiomac.2019.01.122.
 30. Shurvell HF. Spectra–structure correlations in the mid- and far-infrared. In: Chalmers JM, Griffiths PR, editors. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Chichester: Wiley; 2006. doi:10.1002/0470027320.s4101.
 31. Flores-Urquiza IA, García-Casillas P, Chapa-González C. Development of magnetic nanoparticles

- $Fe_{3-x}X_xO_4$ ($X = Fe, Co, Ni$) coated by amino silane. *Rev Mex Ing Bioméd.* 2017;38:402–11. doi:10.17488/RMIB.38.1.36.
32. El-Dib FI, Mohamed DE, El-Shamy OAA, Mishrif MR. Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal. *Egypt J Pet.* 2020;29:1–7. doi:10.1016/J.EJPE.2019.08.004.
 33. Huang X, Dalsgaard J, Aalto SL, Lund I, Pedersen PB. Influence of dietary phosphorus on orthophosphate accumulation in recirculating aquaculture systems with rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquac Eng.* 2023;103:102363. doi:10.1016/J.AQUAENG.2023.102363.
 34. Wetzel RG. *Limnology: lake and river ecosystems*. 3rd ed. San Diego (CA): Academic Press; 2001. doi:10.1016/C2009-0-02112-6.
 35. Arocena R. *Principios y métodos de limnología: ejemplos de Uruguay*. 2nd ed. Montevideo: DIRAC; 2016.
 36. Soto C, Herráez-Hernández R, Campíns-Falcó P. Determination of chlorophylls a and b and β -carotene in environmental waters: diminishing wastes and analysis time by in-tube solid-phase microextraction coupled on-line to nano liquid chromatography. *Adv Sample Prep.* 2023;8:100093. doi:10.1016/J.SAMPRE.2023.100093.
 37. Moreno-Arbeláez DP, Ramírez-Restrepo JJ. Variación temporal de la condición trófica del lago del Parque Norte, Medellín (Antioquia), Colombia. *Actual Biol.* 2012;32:75–87. doi:10.17533/udea.acbi.331492.
 38. Kolb M, Bahadir M, Teichgräber B. Determination of chemical oxygen demand (COD) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate. *Water Res.* 2017;122:645–54. doi:10.1016/J.WATRES.2017.06.034.
 39. Ormaza-Hugo RM, Coello-Cabezas JR, Yanchapanta-Bastidas VN, Quingatuña-Cali DI. Síntesis y caracterización fisicoquímica de nanopartículas magnéticas de hierro (magnetita)–liofilización. *Dominio Cienc.* 2020;6:1094–1107.
 40. Nedylakova M, Medinger J, Mirabello G, Lattuada M. Iron oxide magnetic aggregates: aspects of synthesis, computational approaches and applications. *Adv Colloid Interface Sci.* 2024;323:103056. doi:10.1016/J.CIS.2023.103056.
 41. Chen BW, He YC, Sung SY, Le TTH, Hsieh CL, Chen JY, et al. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with polystyrene sulfonic acid for biomedical applications. *Sci Technol Adv Mater.* 2020;21:471–81. doi:10.1080/14686996.2020.1790032.
 42. Merino-Martos A, de Vicente J, Cruz-Pizarro L, de Vicente I. Single-ion interferences when using magnetic microparticles for phosphorus removal in aquatic ecosystems. *Limnetica.* 2015;34:17–28. doi:10.23818/limn.34.02.
 43. Ramirez PD, Lee C, Fedderwitz R, Clavijo AR, Barbosa DPP, Julliot M, et al. Phosphate capture enhancement using designed iron oxide-based nanostructures. *Nanomaterials.* 2023;13:587. doi:10.3390/NANO13030587.
 44. Ghosh N, Sen S, Biswas G, Saxena A, Haldar PK. Adsorption and desorption study of reusable magnetic iron oxide nanoparticles modified with *Justicia adhatoda* leaf extract for the removal of textile dye and antibiotic. *Water Air Soil Pollut.* 2023;234:1–18. doi:10.1007/S11270-023-06217-8.
 45. Huang J, Xu C, Ridoutt BG, Wang X, Ren P. Nitrogen and phosphorus losses and eutrophication potential associated with fertilizer application to cropland in China. *J Clean Prod.* 2017;159:171–9. doi:10.1016/j.jclepro.2017.05.008.
 46. Liang X, Lin X, Wei G, Ma L, He H, Santos-Carballal D, et al. Competitive adsorption geometries for the arsenate $As(V)$ and phosphate $P(V)$ oxyanions on magnetite surfaces: experiments and theory.



Am Mineral. 2021;106:374–88. doi:10.2138/AM-2020-7350.

47. Wilfert P, Mandalidis A, Dugulan AI, Goubitz K, Korving L, Temmink H, et al. Vivianite as an important iron phosphate precipitate in sewage treatment plants. Water Res. 2016;104:449–60. doi:10.1016/J.WATRES.2016.08.032.