

Aplicação de nanomateriais no tratamento de águas residuais

Henrique Gabriel Rovigatti Chiavelli (UNOPAR) chiavellihenrique@gmail.com

Arthur Ribeiro Torrecilhas (UNOPAR) arthurribeiorrecilhas@gmail.com

Márcio Ronald Sella (UNOPAR) sellamr@hotmail.com

Melina Aparecida Plastina Cardoso (UNOPAR) melina_cardoso@msn.com

Diego Ruben Martin (UNOPAR) diegorumartin@gmail.com

Resumo: Atualmente, muito se discute sobre a qualidade e a potabilidade da água, ainda mais em um cenário repleto de micropoluentes, que se desenvolveram ao longo dos anos, enquanto que o processo de tratamento de água e efluentes manteve-se margeando as antigas tecnologias. Ao longo do desenvolvimento humano novas técnicas e processos de tratamento foram criados, dentre eles encontram-se a nanotecnologia. Buscando ampliar o conhecimento sobre as novas tecnologias para tratamento de águas e efluentes industriais, este artigo visou apresentar uma revisão de técnicas de tratamento avançadas e de potencial promissor para remoção de material orgânico recalcitrante e metais pesados em meio aquoso por meio da nanotecnologia. Os nanomateriais podem ser produzidos por diversos métodos, e estes, apresentam elevada capacidade de adsorção de poluentes. Neste artigo serão apresentados os nanomateriais mais utilizados por pesquisadores, como polímeros dendríticos, nanopartículas de metal e óxido de metal, zeólitos e nanotubos de carbono.

Palavras chave: nanomateriais, nanotubo de carbono, tratamento de efluentes, tratamento de água.

Application of nanomaterials in wastewater treatment

Abstract: Much is currently being discussed about water quality and potability, especially in a scenario full of micro-pollutants that have developed over the years, while the process of water and wastewater treatment has remained bypassing the old technologies. Throughout human development new techniques and treatment processes have been created, among them are nanotechnology. Seeking to broaden knowledge about new technologies for water and industrial wastewater treatment, this paper aims to present a review of advanced and promising potential treatment techniques for the removal of recalcitrant organic material and heavy metals in aqueous media through nanotechnology. Nanomaterials can be produced by various methods, and these have high pollutant adsorption capacity. In this article we will present the nanomaterials most used by researchers, such as dendritic polymers, metal nanoparticles and metal oxide, zeolites and carbon nanotubes.

Key-words: nanomaterials, carbon nanotube, wastewater treatment, water treatment.

1. Introdução

Atualmente, por conta da escassez de água potável, devido à contaminação de águas subterrâneas e lançamentos de águas residuais não tratadas ou parcialmente tratadas em corpos hídricos, cada vez mais a sociedade necessita de tecnologias de controle e tratamento de poluentes em águas para o consumo humano. Ainda, por conta do crescimento exponencial da população, estes recursos hídricos sofrem crescente demanda dia a dia (AKAR; UYSAL, 2010).

Atualmente, as indústrias químicas carecem de técnicas convencionais para tratamento de águas residuais e muitos destes tratamentos são relatados como ineficientes para decompor os contaminantes orgânicos na água, pois alguns contaminantes são recalcitrantes (HU et al., 2015). Por estas razões é necessário um novo método avançado de tratamento para

degradação do conteúdo orgânico recalcitrante. Nas últimas décadas foram realizadas pesquisas com relação a remoção destes compostos em águas residuais, poucos estudos buscaram a solução no uso de nanomateriais como adsorventes catalíticos, uma vantagem do uso da nanotecnologia no tratamento de águas residuais é a baixa possibilidade da geração de subprodutos tóxicos ao meio ambiente. Em comparação com as técnicas de tratamento convencional os nanomateriais são relativamente mais eficazes de degradar a matéria orgânica recalcitrante (BETHI et al., 2016).

Com base nestas informações, este artigo apresenta as principais técnicas empregadas no uso da nanotecnologia para remoção de compostos orgânicos recalcitrantes em águas residuárias, apresentando os resultados e conclusões para cada técnica.

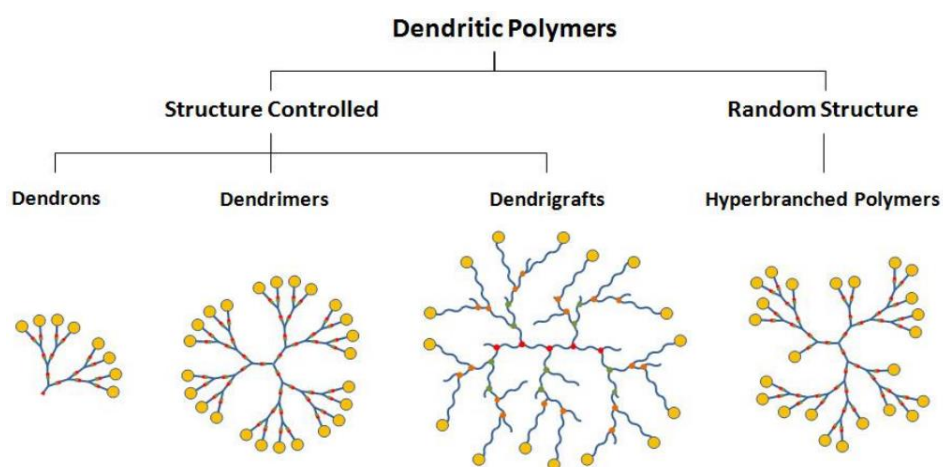
2. Diferentes nanomateriais e suas características

2.1 Polímeros dendríticos

Polímeros dendritos, descobertos em 1979, retomam sua devida importância com a descoberta de suas diversas empregabilidades, tanto no setor de desenvolvimento de novas drogas farmacêuticas quanto na remoção de poluentes industriais (LUO et al., 2014). Estes polímeros são nanoestruturas constituídas pela presença de cadeias de múltipla ramificação partindo de um núcleo em comum. Possuem uma arquitetura globular extremamente definida, massa molar controladas além altos graus de diversificações e funcionalização superficial (DASGUPTA, 2002).

Podem ser produzidas diferentes estruturas pela reação entre os polímeros dendríticos consistindo em propriedades multifuncionais. Pesquisadores sintetizaram aproximadamente cem famílias diferentes de dendrímeros baseando-se em várias composições e diversas modificações químicas de suas superfícies (SINGH, 1998; BOSMAN; JANSSEN; MEIJER, 1999).

Estes polímeros dendríticos podem ser empregados no processo de remoção de poluentes orgânicos e metais pesados, agindo como adsorventes. Com formato de conchas, estes nanomateriais podem realizar a adsorção de poluentes orgânicos por meio da face interior da concha, de natureza hidrofóbica. Enquanto que a parte externa de sua forma, é composta por um grupo de funcionais com terminação hidroxil ou amina, refletindo na adsorção de metais pesados (DIALLO et al., 2005; BETHI et al., 2016). Tais estruturas são observadas na Figura 1.



Fonte: Hourani (2009)

Figura 1 – Exemplo da classificação de polímeros dendríticos

Diallo et al. (2005) realizaram estudos quanto a remoção dos íons de óxido de cobre de soluções aquosas por meio de dendrímeros aprimorados por ultrafiltração, tendo como conclusão, compreenderam que se trata de um processo promissor.

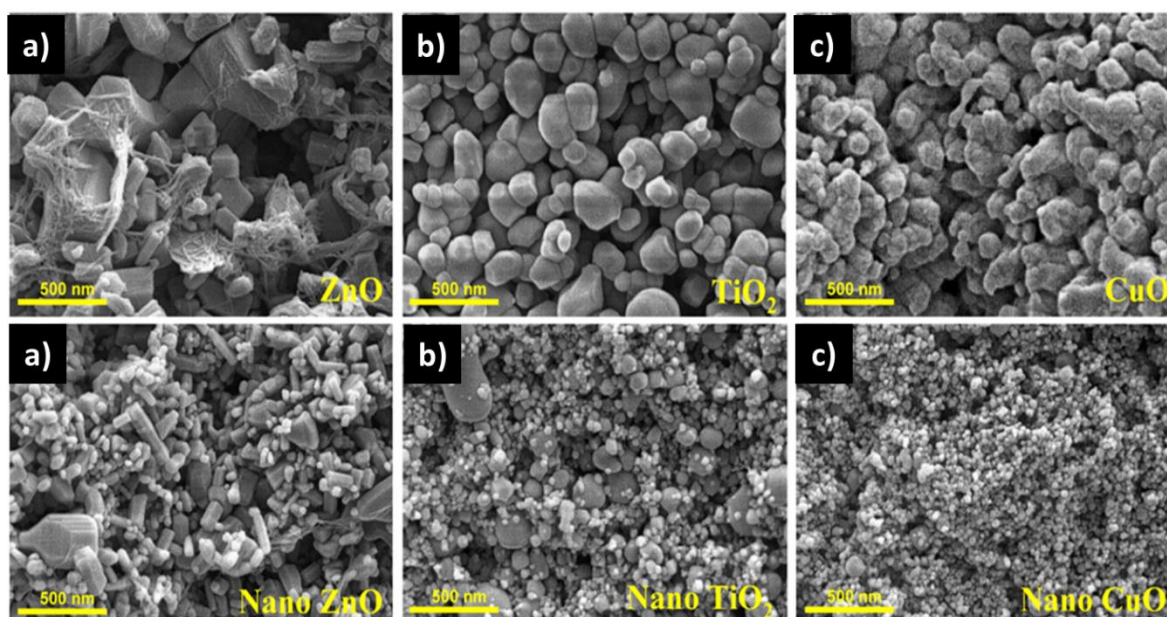
Os polímeros dendríticos são adsorventes de elevada eficiência para remoção de íons metálicos tóxicos, núcleo rádio e solutos orgânicos da água, tornando-se assim, uma tecnologia eficiente para purificação de água (OTTAVIANI et al., 1999; DIALLO et al., 2005; SALEHPOUR; GHANBARY, 2016). Tiwari, And e Sen (2008), utilizou nanocompositos de prata polímeros dendríticos tendo como resultado uma excelente remoção de agentes microbianos, como *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Escherichia coli*. Rether e Schuster (2003) verificaram a influência da amônia como ligante em solução aquosa de dendrímero para remoção de cloreto de zinco, cloreto de níquel e óxido de cobre, obtendo resultados satisfatórios.

2.2 Nanopartículas de metal e óxido de metal

As nanopartículas de ouro, prata e paládio têm sido estudadas amplamente para o tratamento de águas residuais. Sendo a nanop prata (10 - 200 nm) um componente com grande eficiência na remoção de agentes microbianos (JAIN; PRADEEP, 2005).

O paládio, é capaz de remover tricloroetano de águas subterrâneas, entretanto, quando impregnado com nanopartículas de ouro, sofre um aumento em seu potencial em duas mil e duzentas vezes maior (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012).

Nanoparticulados de óxido de metal como por exemplo dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de cobre e Óxido de cério (IV) tem obtido amplo foco quanto a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, por conta da elevada área de contato superficial e propriedades fotolíticas melhoradas (KLAINÉ et al., 2008). Ainda, Chang, Yang e Tung (2009), com uso de nanoparticulados de dióxido de titânio e óxido de cério (IV) obteve elevadas remoções de poluentes orgânicos e de DQO. A Figura 2 apresenta exemplos de nanomateriais.



Fonte: Sushant Chavan (2019)

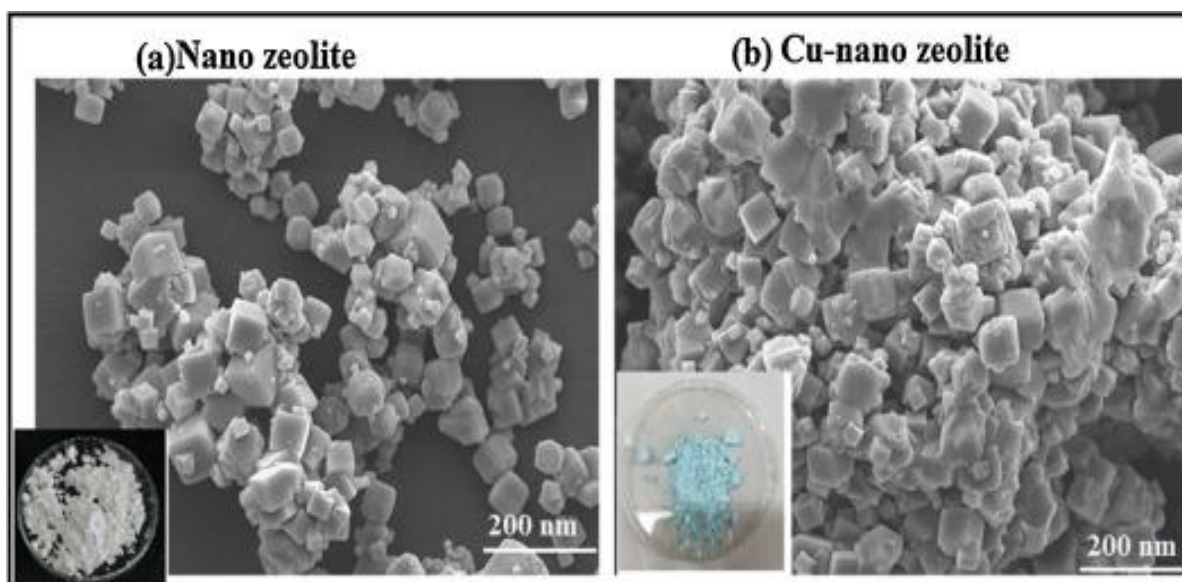
Figura 2 – Partículas e nanopartículas de (a) óxido de zinco, (b) dióxido de titânio e (c) óxido de cobre

Stoimenov et al. (2002), aplicou nanopartículas de óxido de magnésio e magnésio como adsorventes biocidas, agindo contra bactérias gram-positivas e gram-negativas, como *Escherichia coli* e *Bacillus megaterium* e esporos bacterianos (*Bacillus subtilis*).

2.3 Zeólitos

Zeólitos são minerais com estrutura porosa tornando-os eficaz na troca iônica. Nanopartículas de zeólita são produzidas com o uso de laser ou por ativação hidrotérmica de cinzas volantes. Os materiais zeólitos tem sido empregado amplamente no processo de tratamento de águas residuais e sorventes para remoção de íons metálicos (BETHI et al., 2016).

Sharma et al. (2009), utilizaram nanozeólitos para remoção de metais pesados provenientes de águas residuais de indústrias de galvanoplastia e minas de ácido, foram obtidas taxas eficientes de remoção para os metais óxido de cromo, cloreto de níquel e óxido de cobre. A Figura 3 demonstra a nanozeólita (a) ao lado da nanozeólita com a adição de cobre (b).



Fonte: Huong, Lee e Kim (2016)

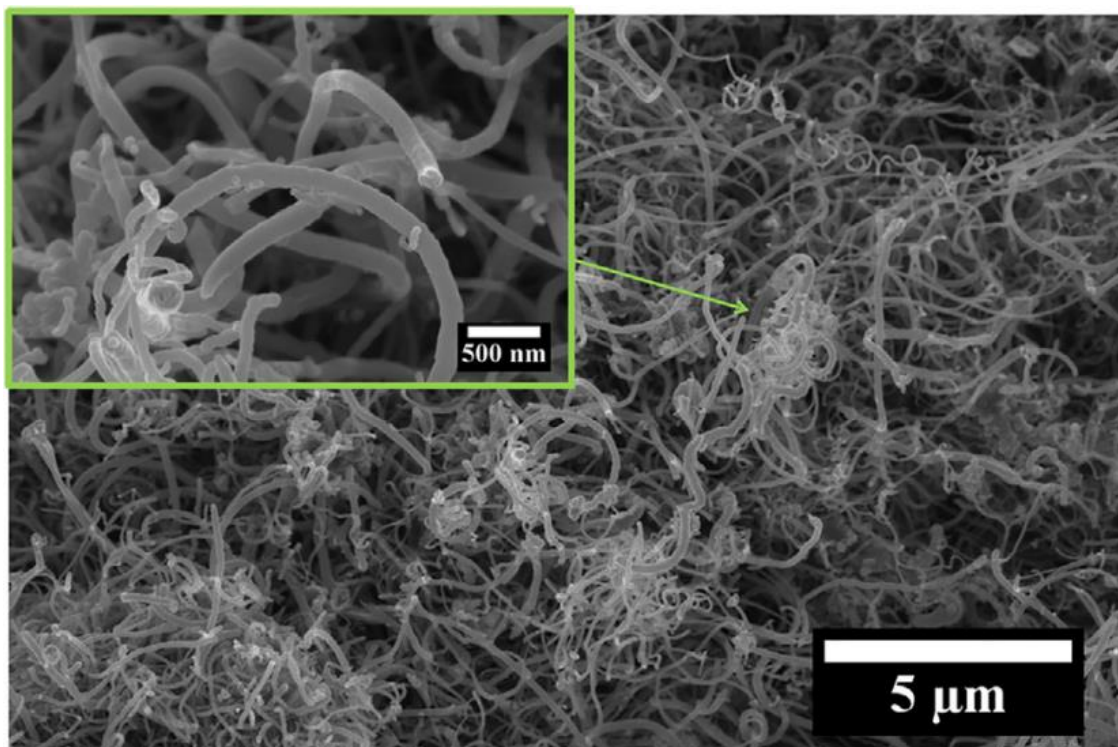
Figura 3 – (a) nanozeólita e (b) nanozeólita com a adição de cobre.

2.4 Nanomateriais à base de carbono

Os nanomateriais baseados em carbono são amplamente utilizados como sorventes de elevado potencial para solutos orgânicos em soluções aquosas, isso ocorre por conta de sua vantagem exclusiva de elevada área de contato superficial, aumentando sua capacidade de adsorção e seleção de componentes. Os nanomateriais dotados de carbono são fulerenos, nanotubos de carbono e nanodiamantes (SCHIERZ; ZÄNKER, 2009).

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades extremamente úteis, como por exemplo, ótima condutividade térmica e elétrica, reatividade estável e limitada, além de serem fortes antioxidantes (SCHIERZ; ZÄNKER, 2009). Alguns autores realizam modificações da superfície usando ácido, mantendo a estabilidade coloidal dos nanotubos de carbono, com estas

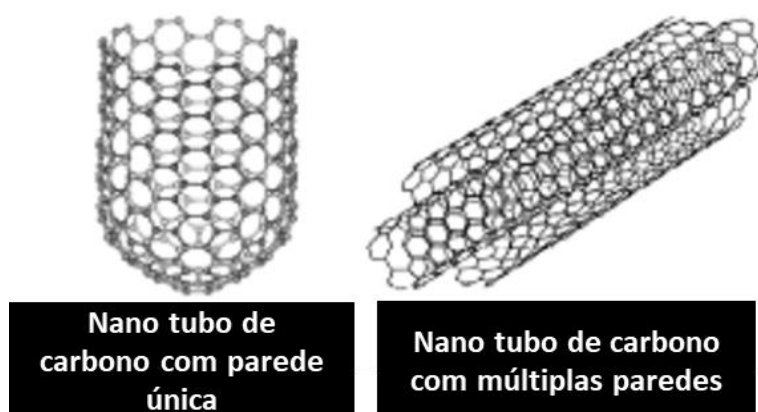
características, esta nanotecnologia foi responsável pela remoção, de maneira eficiente, de cromo hexavalente (GENG et al., 2009). Com base na Figura 4 é possível observar a estrutura de um nanotubo de carbono.



Fonte: Aliyu (2019)

Figura 4 – Nanotubos de carbono.

Existem também os nanotubos de carbono com múltiplas paredes, utilizados para estudo da natureza da adsorção em relação aos contaminantes binários em meio aquoso, estes demonstraram excelência na remoção de contaminantes, como por exemplo os corantes ácidos (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2009). A Figura 05 demonstra dois diferentes tipos de nanotubos de carbono.



Fonte: Hzdr (2009)

Figura 5 – Nanotubos de carbono de estruturas com parede única e múltiplas paredes.

3 Tratamentos Híbridos com uso de nanomateriais e oxidação avançada

Para maior eficiência no processo, verificou-se a possibilidade de tratamentos de águas residuais com o emprego de duas ou mais técnicas de tratamento avançadas, buscando o uso da nanotecnologia com processos de oxidação avançada, estes denominados de processos híbridos. Os processos de oxidação avançada mais utilizados são UV (tratamento fotoquímico), Ozônio e Peróxido de hidrogênio.

Esta união de processos relata elevada eficiência para a remoção de diferentes tipos de poluentes tóxicos em águas residuárias e em águas para abastecimento humano, incluindo compostos aromáticos, corantes, fármacos e pesticidas (CHEN et al., 2013).

Chen et al. (2013) demonstraram que durante o processo utilizando nanopartículas de dióxido de titânio foi possível degradar rodamina B, um corante. Bobu et al. (2008) sintetizaram nanocompostos de ferro modificado com argila laponita modificada, observando a atividade em relação a degradação do fármaco ciprofloxacino, como resultado obtiveram taxas elevadas de remoção do composto farmacológico.

4 Conclusões

Com o passar dos anos, a descoberta de novos subprodutos e de compostos que apresentam riscos à saúde da população, as tecnologias, com relação ao tratamento de águas residuárias e de abastecimento, sofreram grandes avanços. Novas técnicas e metodologias buscam a remoção destes contaminantes emergentes no ambiente aquoso. Dentre estas novas tecnologias, destaca-se o emprego de nanomateriais. A tendência de pesquisas para utilização de nanotecnologias no tratamento de meios aquosos tem ganho impulso globalmente, pois estes recursos apresentam propriedades únicas de adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos indesejados. Combinando as tradicionais tecnologias de tratamento com a nanotecnologia, abre caminho para o surgimento de processos de tratamento com maior eficiência e benefícios à população.

Referências

A RETHER,; SCHUSTER, M. Selective separation and recovery of heavy metal ions using water-soluble N-benzoylthiourea modified PAMAM polymers. **Reactive And Functional Polymers**, [s.l.], v. 57, n. 1, p.13-21, nov. 2003. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2003.06.002>.

AKAR, Sibel Tunali; UYSAL, Recep. Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 162, n. 2, p.591-598, ago. 2010. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.001>.

ALIYU, Ahmed. Synthesis, electron microscopy properties and adsorption studies of Zinc (II) ions (Zn²⁺) onto as-prepared Carbon Nanotubes (CNTs) using Box-Behnken Design (BBD).

Scientific African, [s.l.], v. 3, p.69-79, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00069>.

BETHI, Bhaskar et al. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, [s.l.], v. 109, p.178-189, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016>.

BOSMAN, A. W.; JANSSEN, H. M.; MEIJER, E. W.. About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 99, n. 7, p.1665-1688, jul. 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr970069y>.

CHANG, Jih-hsing; YANG, Tsong-jen; TUNG, Cheng-hung. Performance of nano- and nonnano-catalytic electrodes for decontaminating municipal wastewater. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 163, n. 1, p.152-157, abr. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.072>.

CHAVAN, Sushant. Metal Oxide Nanoparticles: An Advancement Here To Stay. **Mdpi**, , out. 2019. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/sushantchavanblog/metal-oxide-nanoparticles>>. Acesso em: 11 out. 2019.

CHEN, Qingkong et al. Synergistic effect of bifunctional Co–TiO₂ catalyst on degradation of Rhodamine B: Fenton-photo hybrid process. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 229, p.57-65, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.024>.

CHEUNG, W.h.; SZETO, Y.s.; MCKAY, G.. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 100, n. 3, p.1143-1148, fev. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.071>.

DASGUPTA, M. Designing dendritic polymers containing phosphorus donor ligands and their corresponding transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 233-234, p.223-235, 1 nov. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-8545\(02\)00200-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-8545(02)00200-x).

DIALLO, Mamadou S. et al. Dendrimer Enhanced Ultrafiltration. 1. Recovery of Cu(II) from Aqueous Solutions Using PAMAM Dendrimers with Ethylene Diamine Core and Terminal NH₂Groups. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 39, n. 5, p.1366-1377, mar. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es048961r>.

GENG, Bing et al. Kinetics of hexavalent chromium removal from water by chitosan-Fe₀ nanoparticles. **Chemosphere**, [s.l.], v. 75, n. 6, p.825-830, maio 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.009>.

HU, Liwen et al. Synthesis, Characterization and Photovoltaic Properties of Polycarbazole Derived Random Copolymers With Enhanced Light Absorption. **Journal Of Macromolecular Science, Part A**, [s.l.], v. 52, n. 2, p.155-161, 14 jan. 2015. Informa UK Limited.

<http://dx.doi.org/10.1080/10601325.2015.980766>.

HUONG, Pham-thi; LEE, Byeong-kyu; KIM, Jitae. Improved removal of 2-chlorophenol by a synthesized Cu-nano zeolite. **Process Safety And Environmental Protection**, [s.l.], v. 100, p.272-280, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.02.002>.

HOURANI, Rami. **Design and synthesis of dendrimers for multipurpose tasks**. Montréal, Québec, Canada, v. 1, p.001-189, out. 2009. Disponível em: <http://digitool.library.mcgill.ca/webclient/StreamGate?folder_id=0&dvs=1570830301542~322>. Acesso em: 11 out. 2019.

HZDR. Boron-Carbon-Nitrogen compounds with fullerene-like structure. **Helmholtz-zentrum Dresden-rossendorf**, Alemanha, v. 111, n. 111, p.1111-1111, out. 2009. Disponível em: <<https://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=10883&pNid=0>>. Acesso em: 11 out. 2019.

JAIN, Prashant; PRADEEP, T.. Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter. **Biotechnology And Bioengineering**, [s.l.], v. 90, n. 1, p.59-63, 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/bit.20368>.

KLAINE, Stephen J. et al. NANOMATERIALS IN THE ENVIRONMENT: BEHAVIOR, FATE, BIOAVAILABILITY, AND EFFECTS. **Environmental Toxicology And Chemistry**, [s.l.], v. 27, n. 9, p.1825-1851, 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1897/08-090.1>.

LUO, Kui et al. Functional and biodegradable dendritic macromolecules with controlled architectures as nontoxic and efficient nanoscale gene vectors. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 32, n. 4, p.818-830, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.12.008>.

OTTAVIANI, M. F. et al. An EPR Study of the Interactions between Starburst Dendrimers and Polynucleotides. *Macromolecules*, [s.l.], v. 32, n. 7, p.2275-2282, abr. 1999. **American Chemical Society (ACS)**. <http://dx.doi.org/10.1021/ma9815859>.

SALEHPOUR, Mahdi; GHANBARY, Fatemeh. synthesis of cellulose/zirconium oxide nanocomposite and the study of its activity in the removal of pollutants. **Iioabj Journal**, v. 7, p.401-408, 20 out. 2016. Disponível em: <https://www.iioab.org/articles/IIOABJ_7.S5_401-408.pdf>. Acesso em: 10 out. 2019.

SINGH, Pratap. Terminal Groups in Starburst Dendrimers: Activation and Reactions with Proteins. *Bioconjugate Chemistry*, [s.l.], v. 9, n. 1, p.54-63, jan. 1998. **American Chemical Society (ACS)**. <http://dx.doi.org/10.1021/bc970048a>.

TIWARI, Dharmendra K.; AND, J. Behari; SEN, Prasenjit. Application of Nanoparticles in Waste Water Treatment. **World Applied Sciences Journal**, v. 3, p.417-433, 2008. ISSN 1818-4952.

TOBISZEWSKI, Marek; NAMIEŚNIK, Jacek. Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 19, n. 6, p.1994-2006, 1 fev. 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-012-0764-9>.