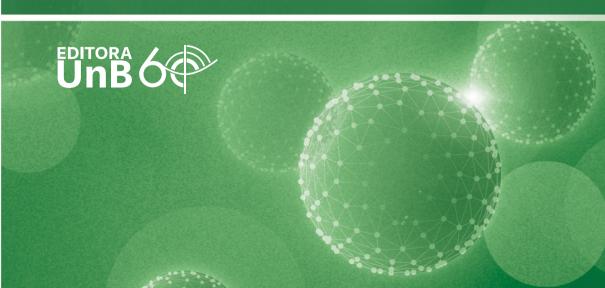


GRAZIELLA ANSELMO JOANITTI PAULO CÉSAR DE MORAIS E RICARDO BENTES DE AZEVEDO (ORG.)

# NANOTECNOLOGIA: CONSIDERAÇÕES EM MATERIAIS, SAÚDE E MEIO AMBIENTE



## Reitora

### Universidade de Brasília

### Vice-Reitor

Márcia Abrahão Moura Enrique Huelva



#### Diretora

Germana Henriques Pereira

#### Conselho editorial

Germana Henriques Pereira (Presidente) Fernando César Lima Leite Ana Flávia Magalhães Pinto Andrey Rosenthal Schlee César Lignelli

Gabriela Neves Delgado Guilherme Sales Soares de Azevedo Melo Liliane de Almeida Maia Mônica Celeida Rabelo Nogueira

Roberto Brandão Cavalcanti Sely Maria de Souza Costa

GRAZIELLA ANSELMO JOANITTI PAULO CÉSAR DE MORAIS E RICARDO BENTES DE AZEVEDO (ORG.)

# NANOTECNOLOGIA: CONSIDERAÇÕES EM MATERIAIS, SAÚDE E MEIO AMBIENTE



### Coordenação de produção editorial Preparação e revisão Diagramação

#### **Equipe editorial**

Marília Carolina de Moraes Florindo Gabriela Artemis Bruno Ribeiro Soares

© 2022 Editora Universidade de Brasília

Direitos exclusivos para esta edição:

Editora Universidade de Brasília

Centro de Vivência, Bloco A - 2ª etapa, 1ª andar

Campus Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília/DF

CEP: 70910-900

Site: www.editora.unb.br

E-mail: contato editora@unb.br

Todos os direitos reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser armazenada ou reproduzida por qualquer meio sem a autorização por escrito da Editora.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (Biblioteca Central da Universidade de Brasília - BCE/UNB)

N186 Nanotecnologia : considerações em materiais, saúde e meio ambiente / Graziella Anselmo Joanitti, Paulo César de Morais e Ricardo Bentes de Azevedo (organizadores). - Brasília : Editora Universidade de Brasília, 2022.

517 p.

ISBN 978-65-5846-109-8 .

1. Nanomedicina. 2. Nanotecnologia. 3. Nanociência. 4. Materiais nanoestruturados. I. Joanitti, Graziella Anselmo (org.). II. Morais, Paulo César de (org.). III. Azevedo, Ricardo Bentes de (org.).

CDU 57:61

Rhuama Barbosa do Carmo - CRB 1/3060



### Sumário

Introdução	7
PARTE I  MATERIAIS - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  NANOESTRUTURAS	
Capítulo 1  Nanopartículas de ouro: métodos clássicos de obtenção e caracterização  Claure N. Lunardi, Fellipy S. Rocha e Anderson J. Gomes  Universidade de Brasília	11
Capítulo 2  Nanoemulsões: preparação, características e estabilidade  Lucas C. Silva, Leonardo O. B. Silva e Graziella A. Joanitti  Universidade de Brasília	45
Capítulo 3 Lipossomas e suas aplicações Jaqueline R. Da Silva, Jaqueline V. Oliveira e Victor Hugo S Araujo Universidade de Brasília	77
Capítulo 4 Síntese verde de nanomateriais Luciano P. Silva, Beatriz S. Carvalho, Cínthia C. Bonatto, Júlia M. Pupe, Tatiane M. Pereira e Thalita F. Araujo EMBRAPA, Universidade de Brasília e Tecsinapse	101
Capítulo 5  Microscopia eletrônica de transmissão e de varredura como ferramentas de caracterização de nanossistemas Tatiane Oliveira dos Santos e Renata Montenegro Igo Universidade Federal de Goiás e Universidade Positivo	174
PARTE II APLICAÇÕES EM SAÚDE	
Capítulo 6  Aplicações da nanotecnologia em câncer  Marcela G. Landim, Alicia S. Ombredane e Graziella A. Joanitti  Universidade de Brasília	220

Capítulo 7	266
Magneto-hipertermia aplicada ao tratamento do câncer	
Ailton Sousa-Junior, Harley Rodrigues, Marcus Carrião, Elisângela Silveira-Lacerda e Andris Bakuzis	
Universidade Federal de Goiás e Instituto Federal de Goiás	
oniversidade rederar de Golds e instituto rederar de Golds	
Capítulo 8	308
Apl <mark>icações da nanotecnologia em tratamentos antivirais</mark>	
Andréia C. Pinheiro, Beatriz C. A. O. Faria, Patrícia L. Costa, Marília F.	
Calmon e Graziella A. Joanitti	
Universidade de Brasília e Universidade Estadual Paulista "Júlio de	
Mesquita Filho"	
Capítulo 9	356
Nanotecnologia aplicada para tratamentos de cicatrização e	
regeneração tecidual	
Marcella L. B. Carneiro, Glécia V. S. Luz, Christian R. Q. Quijia, Thamis F.	
Santana, Luna A. N. de Carvalho e Lourdes M. Brasil	
Universidade de Brasília	
Capítulo 10	402
Aplicação oftalmológica da nanotecnologia	
Maíra N. Pereira, Marcilio Cunha-Filho, Tais Gratieri e Guilherme M. Gelfuso	
Genuso Universidade de Brasília	
Universidade de Brasilia	
Capítulo 11	436
Aplicações da nanotecnologia em desordens e patologias	
cutâneas	
Patrícia Mazureki Campos, Fabíola Silva Garcia Praça e Marcelo	
Henrique Kravicz	
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Universidade de São Paulo e	
Universidade de Milano-Bicocca	
PARTE III	
MEIO AMBIENTE	
Capítulo 12	479
Nanotecnologias para descontaminação de águas	
Alex Fabiano Cortez Campos	
Universidade de Brasília	
Canaluaãa	E40
Conclusão	513
Sobre os Organizadores	516



### CAPÍTULO 12 Nanotecnologias para descontaminação de águas

Alex Fabiano Cortez Campos<sup>1</sup>

### 1. Introdução

Nas últimas décadas, a disponibilidade de água potável para consumo, uso doméstico e em aplicações industriais tem sido um tema de preocupação global. Um relatório recente da Organização Mundial da Saúde estima que cerca de 2,1 bilhões de pessoas no mundo não têm acesso a um abastecimento de água com qualidade, e que 4,5 bilhões de pessoas seguer têm saneamento adequado<sup>1</sup>. A aceleração da escassez de água é um dos problemas ambientais mais críticos do séc. XXI, e as previsões mais pessimistas apontam que em 2025 cerca de 3,5 bilhões de pessoas terão um abastecimento inadequado de água<sup>2</sup>. Considerando o aumento da taxa de crescimento populacional aliado à instabilidade das condições climáticas, espera-se que a quantidade de água doce disponível reduza drasticamente, o que impactará de maneira negativa o desenvolvimento socioeconômico de muitos países. Dessa forma, a remediação e a reutilização de águas residuais surgem como possíveis estratégias para aumentar os recursos hídricos, caso possam ser gerenciadas com segurança3.

<sup>1.</sup> Faculdade UnB - Planaltina, Universidade de Brasília, Brasil

Não obstante à questão da disponibilidade, um problema ambiental concorrente e mais complexo é a contaminação dos recursos hídricos devido à presença de poluentes. As regiões de intensa atividade industrial são muito mais afetadas, devido ao despejo inadequado de efluentes contendo poluentes de alta periculosidade, que penetram no solo ou são liberados em rios e lagos próximos a instalações industriais. Paralelamente, vazamentos de tubulações e de tanques de armazenamento subterrâneos, assim como minas e aterros abandonados, também introduzem diversos tipos de poluentes no ambiente. Os contaminantes mais comuns dessas atividades são metais tóxicos (mercúrio, cromo, chumbo, arsênio, cádmio, resíduos radioativos), compostos orgânicos recalcitrantes ou persistentes (corantes químicos, pesticidas, herbicidas, solventes clorados, dioxinas) e compostos orgânicos voláteis derivados de petróleo (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno). Além das águas residuais e dos lençóis freáticos, a contaminação da água de consumo humano tem sido motivo de grande preocupação. A presença de metais tóxicos, como arsênio e mercúrio em particular, além de corantes químicos, resíduos farmacêuticos, solventes orgânicos e micro-organismos patogênicos, representa sérios riscos à saúde humana. O problema maior é que os processos convencionais de tratamento de água usualmente empregados nas estações não são capazes de remover adequadamente esse amplo espectro de produtos químicos tóxicos e micro-organismos patogênicos4.

Nesse cenário desafiador, nanotecnologias inovadoras têm oferecido oportunidades sem precedentes, não somente para o desenvolvimento de processos mais rápidos, econômicos e eficazes de monitoramento e remediação de águas contaminadas, mas também para a gestão de águas residuais e dessalinização<sup>5</sup>. Com efeito, a manipulação da matéria em nanoescala permite criar e usar estruturas, dispositivos e sistemas com propriedades e funções extraordinárias, particularmente importantes no contexto do tratamento de águas contaminadas. Essas nanotecnologias impactam tanto o aumento da eficiência dos processos, quanto a redução da quantidade de resíduos gerados e de substâncias químicas nocivas empregadas.

# 2. Algumas soluções nanotecnológicas atuais para descontaminação de águas

No caso da descontaminação de águas, os principais materiais e processos atualmente empregados estão listados na Tabela 1. A exploração das funcionalidades dos nanomateriais permite o desenvolvimento de operações unitárias mais eficientes no processo de remediação de águas, comparado aos métodos tradicionais<sup>6</sup>.

**Tabela 1.** Principais materiais e processos envolvidos nas nanotecnologias para descontaminação de águas

Materiais	Processos
Nanomateriais carbonáceos Nanozeólitas Dendrímeros Nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos	Adsorção  Nanofiltração e dessalinização  Nanofotocatálise  Nanoeletrocatálise  Decomposição por oxirredução

Fonte: elaborada pelo autor.

O uso de nanomateriais tem impulsionado o desenvolvimento de membranas mais eficientes e economicamente viáveis para tratamento de água de consumo por **dessalinização** e **nanofiltração**. Membranas nanoestruturadas compostas de zeólitas, dendrímeros ou óxidos metálicos, como  ${\rm TiO_2}$  (dióxido de titânio),  ${\rm SiO_2}$  (dióxido de silício) e  ${\rm Al_2O_3}$  (óxido de alumínio), têm demonstrado excelentes características de rejeição iônica, resistência mecânica e permeabilidade, permitindo-se alcançar altos fluxos de água dessalinizada<sup>7–9</sup>. Na mesma direção, o

uso de nanomateriais carbonáceos, como nanotubos de carbono e nanopartículas de fulerenos, em membranas de nanofiltração promove ainda a inativação de bactérias<sup>10</sup>. Filtros de água preparados com espuma de poliuretano revestida com fibras de nanopartículas metálicas, como as de prata (Ag), apresentam propriedades antibacterianas contra *Escherichia coli* (E. coli)<sup>11</sup>.

No que diz respeito à **nanofotocatálise** de poluentes, nanopartículas de  $\mathrm{TiO}_2$ , suportadas em materiais como fibra de vidro, promovem a degradação, sob radiação ultravioleta, de compostos orgânicos presentes em águas residuais, gerando produtos menos tóxicos ou atóxicos **(Figura 1)**. No processo, geralmente são produzidas espécies reativas de oxigênio, como os radicais hidroxila (HO•) e superóxido (•O $_2$ -), sem a necessidade de introdução de reagentes químicos. Esses radicais, além de decomporem os poluentes orgânicos, desinfetam a água matando micro-organismos como fungos, algas, bactérias e protozoários<sup>12,13</sup>.

Figura 1: Aplicação da nanofotocatálise para a degradação de

Além da decomposição por fotocatálise, nanomateriais permitem a degradação eletrocatalítica de poluentes em água (nanoeletrocatálise). Materiais como filmes finos de nanopartículas de ZnO (óxido de zinco), depositadas sobre vidro revestido de óxido de estanho dopado com flúor, atuam como eletrodos catalíticos para a degradação de corantes têxteis em efluentes industriais<sup>14</sup>. Ainda, eletrodos de grafite suportados com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e CuO (óxido de cobre (II)) têm demonstrado grande potencial de oxidação eletrocatalítica de poluentes orgânicos de águas residuais<sup>15</sup>.

Com relação à água presente no solo e em lençóis freáticos, soluções nanotecnológicas têm sido empregadas *in situ* para a **decomposição por oxirredução** de poluentes orgânicos e inorgânicos. Diferentemente da nanofotocatálise e da nanoeletrocatálise, nesse processo, os nanomateriais atuam como agentes oxidantes ou redutores, e não como catalisadores, para a degradação do poluente. Esse é caso da utilização de nanopartículas de ferro zero-valente (ou ferro metálico) que, devido ao seu forte poder redutor para um amplo espectro de substâncias tóxicas, são altamente aplicáveis na descontaminação de águas subterrâneas<sup>16</sup>. O processo é baseado na oxidação do ferro metálico (Fe<sup>0</sup>), que atua como agente redutor na degradação de compostos nocivos, por exemplo, o tetracloroeteno (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), de acordo com a equação química a seguir.

$$C_2Cl_{4(aq)} + 4 Fe^0_{(s)} + 4 H_3O^+_{(aq)} \rightarrow C_2H_{4(aq)} + 4 Fe^{2+}_{(aq)} + 4 Cl^*_{(aq)} + 4 H_2O$$
 (1)

O tamanho diminuto das nanopartículas de ferro zero-valente permite que sejam muito móveis, e possam ser efetivamente transportadas pelo fluxo de água subterrânea. No processo *in situ* mais comumente usado, uma lama contendo nanopartículas de ferro zero-valente é injetada na área contaminada onde a remediação é necessária, formando-se uma zona de tratamento **(Figura 2)**. O fluxo natural do lençol freático promove o contato entre as nanopartículas e os poluentes, onde ocorre o processo oxirredutivo para destruir ou imobilizar os contaminantes. Estudos mostram que as nanopartículas praticamente não são alte-

radas pela acidez do solo, temperatura ou níveis de nutrientes, de forma que podem permanecer na zona de tratamento mantendo suas propriedades por longos períodos<sup>17</sup>.

Carga de poluentes nanoparticulas

Solo

Fluxo do lençol freático

Zona tratamento oxirredutivo

promovido pelas panoparticulas

**Figura 2:** Emprego de nanopartículas de ferro zero-valente para descontaminação *in situ* de águas subterrâneas

Fonte: elaborada pelo autor.

Todas as nanotecnologias de descontaminação de águas têm suas vantagens e desvantagens, de forma que não é possível se eleger um processo de uso universal, devido à necessidade de se avaliar o tipo de poluente presente e a característica da água a ser tratada em cada caso. Todavia, para a remediação de águas residuais de origem industrial, as técnicas baseadas em **adsorção** utilizando nanomateriais, chamados de nanoadsorventes, são frequentemente consideradas superiores em relação às demais, não apenas em efetividade, mas principalmente em termos de custo-benefício, facilidade de operação e simplicidade de *design*<sup>18</sup>. Nesse contexto, no presente capítulo, será dado um enfoque mais aprofundado sobre esse tema, em que serão discutidos o processo de adsorção, sua aplicação na remoção de poluentes de águas residuais, o diferencial dos adsorventes em nanoescala atualmente empregados e seus tipos.

### 3. Descontaminação de água por nanoadsorventes

# 3.1. Processo de adsorção e vantagens do confinamento à nanoescala

De uma maneira geral, pode-se conceituar adsorção como o processo de acumulação de espécies químicas de uma fase fluida (adsorvato) na superfície de um líquido ou um de sólido (adsorvente)<sup>19</sup>. Em processos reversíveis, o adsorvato pode ainda desligar-se da superfície, fenômeno denominado dessorção (**Figura 3**). Os processos de adsorção envolvem uma série de fenômenos que podem alterar a distribuição de moléculas e/ou íons na interface adsorvente/adsorvato (fase adsorvida). Os efeitos podem ser complexos, dadas a diversidade e as propriedades das espécies químicas presentes.

Com base na natureza e na magnitude das forças de interação entre o adsorvato e o adsorvente, os processos de adsorção podem ser subdivididos em dois tipos principais:

- adsorção física ou fisissorção: resultante de interações fracas e reversíveis do tipo forças de London, dipolo-dipolo, interações hidrofóbicas, ligação de hidrogênio e forças íondipolo; e
- adsorção química ou quimissorção: resultante de interações fortes e quase sempre irreversíveis, com formação de ligações químicas do tipo iônica ou principalmente covalente.

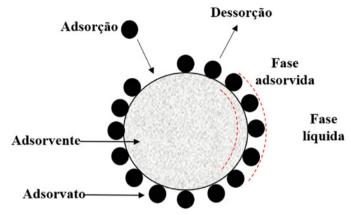


Figura 3: Representação esquemática do processo de adsorção

Fonte: elaborada pelo autor.

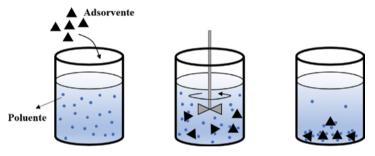
Se por um lado na fisissorção o adsorvato pode se ligar em toda a extensão da superfície, inclusive formando camadas, por outro lado, na quimissorção a ligação se dá exclusivamente em determinados sítios, denominados sítios ativos, que são específicos para determinado adsorvato. Contudo, dependendo da natureza/estrutura do adsorvente e do adsorvato, há possibilidade de adsorção com características física e química ao mesmo tempo<sup>20</sup>. No contexto da remediação de águas contaminadas, é desejável que o processo de adsorção seja rápido e reversível, para tornar viável a recuperação do poluente e do adsorvente, visando à sua reutilização.

Para se avaliar a performance de adsorção e outras informações relevantes acerca do processo, por exemplo, seu mecanismo, são efetuados experimentos de equilíbrio de adsorção em batelada, sob temperatura constante (Figura 4). No caso da remoção de poluentes por adsorventes sólidos, determinada massa de adsorvente (m) é adicionada a certo volume (V) de soluções padrões do contaminante com diferentes concentrações iniciais ( $C_o$ ), sob agitação, geralmente feita com sistema mecânico, orbital ou magnético. Alcançado o tempo de equilíbrio, o adsorvente carregado com o poluente é separado do meio por um processo secundário, como sedimentação, centrifugação, coa-

gulação/floculação ou flotação. Finalmente, uma amostra da solução remediada é coletada para determinação da concentração de poluente remanescente ( $C_e$ ). Dependendo da natureza química do contaminante, essa concentração pode ser determinada por meio de técnicas como cromatografia (poluentes orgânicos em geral), espectroscopia UV-VIS (corantes, fármacos) e espectroscopia de absorção/emissão atômica (metais tóxicos). A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) pode ser, então, calculada por meio da equação a seguir:

$$q_e = \frac{\left(C_0 - C_e\right)}{m}V\tag{2}$$

Figura 4: Esquema do experimento de equilíbrio de adsorção em batelada



Fonte: elaborada pelo autor.

A partir dos resultados dos experimentos de batelada, são utilizados modelos de isotermas de adsorção não lineares para se ajustar a curva de capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio do poluente ( $q_e$  vs  $C_e$ ). Com isso, podem-se extrair informações fundamentais de avaliação de performance, como capacidade máxima de adsorção, intensidade/energia de adsorção, afinidade do adsorvente pelo poluente, entre outras. Para remoção de poluentes presentes em meio líquido utilizando adsorventes sólidos, os modelos de isoterma mais empregados são os de *Langmuir*<sup>21</sup>e de *Freundlich*<sup>22</sup>. A Tabela 2 lista as principais características de cada um desses modelos e o signi-

ficado físico-químico de seus parâmetros, enquanto a Figura 5 mostra o perfil gráfico das isotermas.

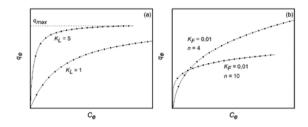
**Tabela 2.** Principais modelos não lineares de isotermas de adsorção e suas características

Modelo	Equação	Características	Parâmetros
		Adsorção em monocamada Sítios de adsorção equivalentes	$q_{\scriptscriptstyle max}$ (capacidade máxima de adsorção)
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	Não há interações entre espécies do adsorvato em sítios adjacentes	$K_L$ (constante de $Langmuir$ , relacionada à energia de adsorção)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	Adsorção em multicamadas Superfície com distribuição heterogênea de sítios de adsorção	K <sub>F</sub> (constante de <i>Freundlich</i> , relacionada à capacidade de adsorção)  1/n (fator de heterogeneidade, relacionado à energia de adsorção)

Fonte: elaborada pelo autor.

No caso do formalismo de Langmuir, como o modelo pressupõe adsorção em uma única camada, quando todos os sítios superficiais são ocupados pelas espécies do poluente no processo de adsorção,  $q_e$  torna-se constante e igual a  $q_{max}$ . A partir do valor de  $q_{max}$ , usualmente expresso em miligramas de poluente por grama de adsorvente, são planejadas as quantidades de adsorvente para remediar determinado volume de água contaminada. O valor da constante de Langmuir fornece informações sobre a afinidade do poluente pelo adsorvente, uma vez que está associada à energia de interação adsorvente-poluente e, portanto, quanto mais elevado o valor de  $K_L$ , mais adsorvente é a superfície. Na prática, os valores da constante de Langmuir são úteis para se comparar a performance de adsorção de um mesmo adsorvente para diferentes poluentes (quanto maior  $K_L$ , maior a afinidade por determinado poluente) ou a adsorção de um poluente por diferentes adsorventes (quanto maior  $K_L$ , maior a dasorvente).

**Figura 5:** Comparação do perfil das isotermas de *Langmuir* (a) e *Freundlich* (b). Para fins didáticos, as unidades dos parâmetros de cada modelo foram omitidas



Fonte: elaborada pelo autor.

Quando os resultados dos experimentos de adsorção exibem melhor adequação ao formalismo de Freundlich, infere-se que o processo de adsorção ocorre em múltiplas camadas. Isso implica que a superfície do adsorvente é heterogênea, em que existem vários tipos de sítios de adsorção, com energias distintas. De forma geral, valores de n entre 1 e 10  $(1/n \le 1)$  indicam uma adsorção favorável, e quanto maior o valor de n, menos heterogênea é a distribuição de sítios de adsorção e mais forte é a interação entre o adsorvente e o poluente<sup>23</sup>. O valor da constante de Freundilich é proporcional à capacidade de adsorção e pode ser usado para se avaliar a eficiência de adsorção de um adsorvente por diferentes poluentes (quanto maior  $K_{E}$ , maior a eficiência do adsorvente). Diferentemente do formalismo de Langmuir, o modelo de isoterma de Freundlich não prevê explicitamente um parâmetro para se determinar a capacidade máxima de adsorção, visto que o processo ocorre em multicamadas. Para se exprimir um valor de  $q_{max}$  a partir desse modelo, é necessário realizar experimentos de adsorção em batelada, mantendo-se constante a concentração inicial de poluente e variando-se a massa de adsorvente. Dessa forma, no limite em que  $C_{e}$  tende à  $C_{o}$ ,  $q_{e}$  tende à  $q_{max}^{24}$ .

Diversos fatores influenciam o processo de adsorção, entre os quais podem se citar o pH, a rapidez de agitação, a temperatura e o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Porém, o fator mais impor-

tante é a área superficial disponível para a adsorção. Nesse sentido, os nanomateriais apresentam duas propriedades essenciais que os tornam particularmente atraentes como adsorventes. A primeira delas é a grande relação superfície/volume, o que lhes confere uma enorme superfície específica (área por massa), quando comparada à dos adsorventes em escala macroscópica (usualmente denominada escala *bulk*). Em decorrência, os nanoadsorventes apresentam uma maior capacidade de adsorção, assim como uma superfície mais reativa<sup>25</sup>. Uma outra propriedade importante é o fato de que as nanopartículas também podem ser eficientemente funcionalizadas com vários grupos químicos para aumentar sua afinidade em relação aos poluentes-alvo. Dessa forma, é possível desenvolver uma ampla variedade de nanoadsorventes, não somente com elevada capacidade de adsorção, mas, principalmente, com alta seletividade para o contaminante a ser removido<sup>26</sup>.

# 3.2. Alguns nanoadsorventes convencionais utilizados na descontaminação de águas

Para fins didáticos, denominam-se como nanoadsorventes "convencionais" aqueles que apresentam apenas o confinamento à escala nanométrica como seu diferencial de aplicação, a despeito de outras propriedades extraordinárias, por exemplo, termorresponsividade e magnetismo. Os nanoadsorventes convencionais mais importantes empregados atualmente para descontaminação de águas residuais de origem industrial podem ser enquadrados em três grandes grupos: materiais carbonáceos, zeólitas e dendrímeros. Todavia, também é possível combinar esses materiais entre si e com outros, como metais e óxidos metálicos, originando nanoadsorventes híbridos.

Com respeito aos materiais carbonáceos, os mais utilizados são nanotubos de carbono, nanofibras de carvão ativado, fulerenos e grafeno e seus derivados. Nanotubos de carbono mostram desempenho destacado na adsorção de contaminantes orgânicos devido à hidrofobicidade de sua superfície grafítica<sup>6</sup>. Na fase aquosa, esses nanomateriais formam agregados isolados que, apesar de acarretarem redução de

área superficial efetiva, apresentam espaços intersticiais e sulcos com sítios de alta energia de adsorção para moléculas orgânicas<sup>27</sup>. Esse fenômeno também ocorre com fulerenos, em que a redução de área superficial é ainda mais pronunciada<sup>28</sup> (Figura 6).

Carbono (a) e fulerenos (b) em meio aquoso

(b)

Espaços intersticiais

Nanotubo de carbono

Agregado de fulereno pequeno grande

Figura 6: Esquema do processo de agregação de nanotubos de

Fonte: elaborada pelo autor.

O carvão ativado nanoestruturado também apresenta grande afinidade por uma ampla variedade de poluentes orgânicos, sobretudo devido à formação de interações hidrofóbicas. Deve-se destacar, entretanto, que esses nanomateriais possuem significativo número de microporos inacessíveis a moléculas orgânicas volumosas, como muitos fármacos<sup>29</sup>. Somando-se a isso, são pouco eficientes na adsorção de poluentes orgânicos polares e de baixa massa molecular, mesmo tendo superfície específica comparável à dos nanotubos de carbono. Para esses tipos de poluentes, são empregados fulerenos, óxidos de grafeno e nanotubos de carbono que, por serem doadores de elétrons  $\pi$ , têm a capacidade de realizar interações  $\pi$ - $\pi$  com moléculas orgânicas contendo ligações C=C, que podem ser tanto de natureza apolar (hidrocarbonetos aromáticos) quanto polar (compostos aromáticos polares)30. Compostos orgânicos com grupos funcionais fortemente polares como carboxila (-COOH), hidroxila (-OH) e amino (-NH2) também podem ser removidos com esses tipos de nanoadsorventes, devido à formação de ligações de hidrogênio com sua superfície grafítica doadora de elétrons<sup>31</sup>. Óxidos de grafeno possuem grupos carboxila na superfície, que podem ser desprotonados em pH adequado, gerando grupos carboxilatos (-COO-). Dessa forma, esses nanoadsorventes podem formar interações eletrostáticas com poluentes orgânicos carregados positivamente, entre eles alguns corantes e fármacos, além de metais tóxicos como Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II)<sup>6,29</sup> (Figura 7).

Orgânicos

OH

Interação eletrostática

NH

Interação π-π

Ligação de hidrogênio

H

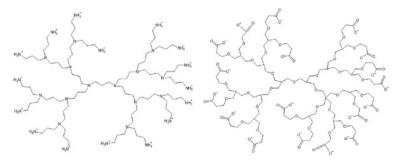
Figura 7: Possíveis interações entre óxido de grafeno e poluentes

Fonte: elaborada pelo autor.

No que concerne às zeólitas nanoestruturadas, esses materiais encontram um campo maior de aplicação na fabricação de membranas para filtração e dessalinização de água. Todavia, nanopartículas de zeólitas têm demonstrado propriedades adsortivas excepcionais, especialmente para a remoção de metais tóxicos (Cr(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Cd(II)) de águas residuais32. Devido à sua estrutura altamente microporosa, apresentam cavidades de dimensões moleculares, onde se formam canais interligados, os quais são preenchidos principalmente com água e íons permutáveis, entre eles Na+, K+, Ca2+ e Mg2+. Isso lhes confere alta capacidade de troca iônica e seletividade. Esses nanomateriais podem ser preparados a partir de zeólitas naturais ou sintéticas, geralmente por processos hidrotermais<sup>33</sup> ou por fragmentação induzida por laser<sup>34</sup>. Aplicações mais recentes das nanozeólitas incluem a remoção de resíduos aquosos radioativos de césio-137 (137Cs+) de usinas nucleares35 e a remoção de cromo hexavalente (Cr(VI)) de efluentes de indústrias de curtume<sup>36</sup>. Além de metais tóxicos, as nanozeólitas têm sido empregadas para a remoção de compostos orgânicos polares, como corantes<sup>37</sup> e fármacos<sup>38</sup>, de águas residuais.

Assim como no caso das nanozeólitas, o emprego de dendrímeros na descontaminação de água está mais relacionado às nanotecnologias de filtração e dessalinização<sup>26</sup> do que aos processos de adsorção. Dendrímeros são macromoléculas sintéticas, complexas e organizadas, com estrutura tridimensional regular, compreendendo um núcleo de onde se irradiam cadeias poliméricas altamente ramificadas com terminações contendo grupos funcionais bem definidos39. Sua forma mais usual é a esférica, mas também estão disponíveis como cones e discos, geralmente na faixa de tamanho de 2 nm a 20 nm<sup>40</sup>. Com sua estrutura particular, dendrímeros têm grande potencial como nanoadsorventes para remoção de poluentes orgânicos e metais tóxicos de águas residuais. De fato, eles podem, por exemplo, ser modelados com cadeias poliméricas internas hidrofóbicas, para a adsorção de compostos orgânicos, e extremidades contendo grupos funcionais carregados para adsorção de metais tóxicos por interação eletrostática (Figura 8). O design da estrutura dos dendrímeros pode ainda prever processos adsortivos baseados em complexação e ligações de hidrogênio<sup>41</sup>. Dendrímeros já estão sendo empregados como nanoadsorventes efetivos na remoção de corantes têxteis<sup>42</sup> e metais tóxicos<sup>43</sup> (Ni(II), Hg(II) e Pb(II)) de águas residuais. As maiores limitações dessa nanotecnologia são a alta complexidade e o custo de produção dos nanopolímeros, que ainda precisam ser melhorados<sup>44</sup>.

**Figura 8:** Exemplos de dendrímeros modelados com cadeias internas hidrofóbicas e extremidades carregadas



### 4. Nanoadsorventes magnéticos: uma tendência nanotecnológica emergente

# 4.1. Características gerais e propriedades dos nanoadsorventes magnéticos

Por combinarem as vantagens do confinamento à escala nanométrica com a possibilidade de manipulação magnética, os nanoadsorventes magnéticos são categorizados separadamente de outros nanoadsorventes<sup>45</sup>. As principais operações unitárias envolvidas na remediação de águas contaminadas empregando-se adsorventes são a adsorção propriamente dita e a separação da fase adsorvente-poluente do meio, geralmente feita por sedimentação, centrifugação, coagulação-floculação ou flotação. Com os nanoadsorventes magnéticos, o processo de separação é realizado por meio da aplicação de um campo magnético externo (Figura 9). Nesse contexto, o uso desses nanoadsorventes representa um importante diferencial, pois a separação química assistida magneticamente da fase nanoadsorvente-poluente é muito mais eficiente, por ser mais rápida e segura, além de gerar menos resíduos. Com efeito, esse processo permite a remediação de grandes volumes de efluente em um tempo bem mais curto, evita que os nanoadsorventes sejam liberados e contaminem as águas residuais tratadas, e minimiza a geração de lodo secundário<sup>46</sup>.

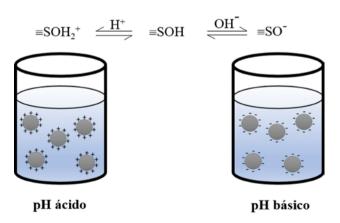
Nanoadsorvente magnético imagnético

Figura 9: Esquema do processo de separação química de poluentes

Os nanoadsorventes magnéticos mais comumente utilizados para descontaminação de águas residuais de origem industrial são baseados em nanopartículas de óxidos de ferro, magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e maghemita ( $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ), além de outras ferritas ( $MFe_2O_4$ ; M=Mg, Mn,  $Fe_2O_3$ ), além de outras ferritas ( $MFe_2O_4$ ;  $Fe_2O_4$ ) e nanopartículas core-shell bimagnéticas ( $Fe_2O_4$ ) e  $Fe_2O_3$ ) e nanomateriais apresentam tamanhos típicos da ordem de 10 nm, elevada área superficial, grande quantidade de sítios superficiais ativos, boa dispersão em água e alta estabilidade química. Além disso, seu custo de preparação é baixo, sendo os métodos hidrotérmico e sol-gel os mais empregados.

Com relação às propriedades magnéticas, as curvas de magnetização típicas desses nanoadsorventes não apresentam histerese, e as magnetizações remanentes e os campos coercivos possuem valores nulos, indicando um comportamento superparamagnético. Os valores de magnetização de saturação típicos são da ordem de 50 emu/g a 80 emu/g, suficientemente altos para permitir uma separação magnética empregando-se ímãs comuns.

Figura 10: Os sítios metálicos superficiais anfotéricos ≡SOH das nanopartículas de ferrita são protonados em meio ácido, gerando carga superficial positiva ≡SOH<sub>2</sub>+ e desprotonados em meio básico, gerando carga superficial negativa ≡SO-

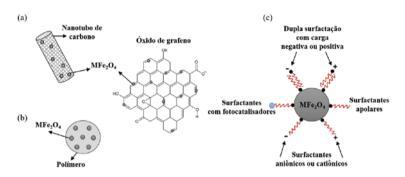


Quando nanopartículas de ferrita são dispersas em água, sua superfície passa a apresentar propriedades ácido-base, devido à formação de sítios metálicos anfotéricos ( $\equiv$ SOH; em que S corresponde a um cátion metálico superficial). Dessa forma, esses sítios podem ser protonados em meio ácido ( $\equiv$ SOH<sub>2</sub>+) ou desprotonados em meio básico ( $\equiv$ SO·), gerando carga positiva ou negativa na superfície da nanopartícula, respectivamente<sup>52</sup> (Figura 10). Essa característica torna os nanoadsorventes magnéticos particularmente importantes para a remoção de metais tóxicos por interação eletrostática. Metais como Cr(VI), As(V), Mo(VI), que se especiam na forma de oxiânions, têm sido eficientemente removidos de águas residuais em pH ácido utilizando nanoadsorventes magnéticos<sup>53,54</sup>.

# 4.2. Design de nanoadsorventes magnéticos multifuncionais

As ferritas nanoestruturadas, graças, principalmente, à sua elevada reatividade de superfície associada à possibilidade de controle de tamanho no processo de preparação, são materiais de grande versatilidade e podem servir de precursores para o *design* de nanoadsorventes magnéticos multifuncionais. Esses nanomateriais híbridos combinam diversas propriedades e funções importantes para a remediação de águas em um único objeto: a ferrita confere a característica magnética para permitir a separação, enquanto outros componentes são responsáveis pelas propriedades adsortivas de interesse<sup>6</sup> (Figura 11).

Figura 11: Nanoadsorventes magnéticos multifuncionais para descontaminação de águas. As nanopartículas superparamagnéticas de ferrita permitem a separação química assistida magneticamente, enquanto materiais carbonáceos (a), matrizes poliméricas (b) e diversos tipos distintos de surfactantes (c) conferem ao nanomaterial as propriedades adsortivas de interesse



Fonte: elaborada pelo autor.

No caso dos híbridos elaborados com materiais carbonáceos, uma das principais propriedades de interesse é sua enorme superfície específica, geralmente superior a 2.000 m²/g. Com isso, tem-se reportado que a incorporação de nanopartículas de ferrita de manganês e de cobalto em óxido de grafeno e nanotubos de carbono permite uma eficiência muito maior na remoção de metais tóxicos de águas residuais como As(III), As(V), Pb(II) e Hg(II), quando comparada ao uso de nanopartículas de ferrita isoladas<sup>55,56</sup>. Outra funcionalidade importante dos híbridos magnéticos à base de materiais carbonáceos é a característica não polar de sua superfície, em geral. Dessa forma, nanotubos de carbono decorados com ferrita de níquel têm obtido uma excelente performance na remediação de águas contaminadas com poluentes orgânicos, sobretudo corantes têxteis de cadeias carbônicas longas<sup>57</sup>.

Nanomateriais carbonáceos magnéticos híbridos também têm sido empregados para a produção de nanorrobôs, conhecidos como *nanobots*, visando capturar metais tóxicos de soluções contaminadas e transportá-los para locais desejados e até mesmo liberá-los<sup>58</sup>. Essas

nanomáquinas autoalimentadas são revestidas com grafeno dopado com nanopartículas magnéticas e movidos a peróxido de hidrogênio  $(H_2O_2)$ . A decomposição do peróxido, com liberação de oxigênio, funciona como o propulsor do *nanobot*, que tem seu movimento controlado por um campo magnético variável e muito preciso. Dessa forma, eles podem adsorver os poluentes, serem guiados para um ponto de coleta e continuarem sua "tarefa" de descontaminação.

Com respeito à incorporação de nanopartículas magnéticas em matrizes poliméricas, biopolímeros como a quitosana têm sido decorados com ferrita de manganês para a remoção de metais tóxicos, como Cr(VI) e Cu(II)<sup>59</sup>. Além da vantagem da grande superfície específica trazida pelas cadeias poliméricas, a quitosana tem diversos grupos amino que, em pH ácido, são protonados (¬NH<sub>3</sub>+) e podem adsorver os metais tóxicos por interação eletrostática. Outra vantagem importante é o fato de a quitosana ser um biopolímero, o que torna o nanoadsorvente híbrido ambientalmente sustentável.

Os nanoadsorventes magnéticos multifuncionais mais versáteis são aqueles elaborados com estrutura *core-shell*, ou núcleo-casca, na qual o núcleo é composto por uma ferrita de interesse e a casca corresponde tipicamente a um surfactante que apresenta afinidade por determinado poluente-alvo. Com base nas propriedades ácido-base da superfície das ferritas, surfactantes com grupos carregados ( $\neg COO^-$ ,  $\neg SO_3^-$ ,  $\neg NH_3^+$ ,  $\neg NR_3^+$ ) podem ser utilizados em pH adequado para funcionalizar diretamente as nanopartículas, processo que ocorre por meio de ligações iônicas. Para outros surfactantes, muitas vezes, é realizado um recobrimento prévio da superfície da ferrita com sílica, que, devido à formação de grupos silanol ( $\equiv SiOH$ ), permite uma funcionalização não somente por ligação iônica, mas, sobretudo, por ligação covalente<sup>6</sup>.

As múltiplas possibilidades de *design* desses nanoadsorventes com estrutura *core-shell* permitem a remediação de águas contaminadas com todas as classes de poluentes. A escolha do surfactante é feita com base no tipo de poluente-alvo que se deseja adsorver. Surfac-

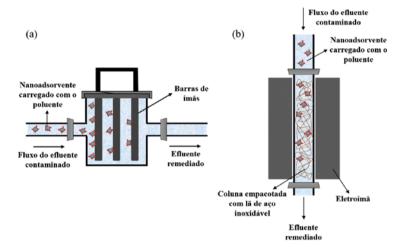
tantes com cadeias carbônicas longas, como ácido esteárico, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e polidimetialsiloxano (PDMS), são apropriados para a remoção de pesticidas60 e compostos petroquímicos<sup>61-63</sup>, devido à formação de interações hidrofóbicas com os poluentes. Surfactantes carregados, como o CTAB, quando utilizados em dupla camada de surfactação, oferecem a vantagem da formação de interações tanto hidrofóbicas quanto iônicas. Com isso, podem ser utilizados para remoção de metais tóxicos e de compostos orgânicos carregados, como a maioria dos corantes têxteis<sup>64-66</sup>. Ligantes como ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e ácido dimercaptosuccínico (DMSA) podem ser suportados em nanopartículas recobertas com sílica para serem utilizados como agentes quelantes na remoção de metais tóxicos como Pb(II), Cd(II) e Hg(II)<sup>66,67</sup>. Surfactantes com propriedades fotocatalíticas adicionam uma propriedade extra aos nanoadsorventes magnéticos: a possibilidade de degradação do poluente sob radiação ultravioleta. Isso tem sido alcançado empregando-se surfactantes à base de compostos organometálicos de platina e matrizes poliméricas com TiO<sub>2</sub> para a adsorção, separação magnética e fotodegradação de corantes e pesticidas<sup>45,68</sup>.

### 4.3. Principais tipos de separadores magnéticos

Independentemente da capacidade de adsorção dos nanoadsorventes magnéticos, o controle eficiente da etapa de separação química assistida magneticamente é essencial para o desempenho global do processo de descontaminação. Nos processos adaptados à escala industrial, podem ser empregadas duas classes principais de separadores magnéticos, que são baseados fundamentalmente no tipo de ímã utilizado em sua construção (Figura 12). Nos separadores de fluxo contínuo, usam-se ímãs permanentes, geralmente feitos à base de ferro, níquel, cobalto ou de terras raras (Nd-Fe-B), que geram campos de intensidade de até 1 T. No processo, após a etapa de adsorção, o efluente atravessa o separador magnético, no qual a fase nanoadsorvente-poluente fica retida nos ímãs, enquanto o efluente remediado segue para ser reaproveitado. A disposição de vários separadores em série promove o aumento da eficiência de separação. Os separadores de fluxo contínuo

são considerados de baixo custo, já que nenhuma eletricidade precisa ser utilizada para geração de campo magnético<sup>69</sup>. Mais recentemente, o uso de ímãs permanentes multipolares tem apresentado vantagens consideráveis, pois pode gerar campos de intensidade superior a 2 T por unidade de comprimento<sup>70</sup>.

Figura 12: Esquemas dos tipos principais de separadores magnéticos empregados em descontaminação de águas utilizando nanoadsorventes magnéticos: (a) separador de fluxo contínuo e (b) separador de coluna



Fonte: elaborada pelo autor.

No caso dos separadores magnéticos baseados em colunas, comumente se utilizam eletroímãs em vez de ímãs permanentes. O sistema consiste geralmente de uma coluna, preenchida com um emaranhado de lã de aço inoxidável, que é colocada no interior de um eletroímã. Quando o eletroímã é acionado, os fios da lã de aço, devido à sua susceptibilidade magnética, criam inomogeneidades no campo magnético gerado por meio da coluna, de forma que um gradiente de campo é produzido em suas adjacências. Então, os nanoadsorventes magnéticos carregados com os poluentes são fortemente atraídos pelos fios da lã de aço e ficam aderidos à sua superfície, permitindo a

passagem do efluente livre de poluentes<sup>71</sup>. Esse processo, conhecido como separação magnética de alto gradiente, permite a geração de campos magnéticos com gradientes superiores a 10<sup>4</sup> T/m, produzindo forças intensas o suficiente para capturar nanopartículas magnéticas em fluxos de efluentes com elevada vazão<sup>72</sup>.

#### 4.4. Recuperação e reúso de nanoadsorventes magnéticos

A capacidade de regeneração é um dos fatores que mais afeta a relação custo-benefício do uso de nanoadsorventes para descontaminação de águas residuais. No caso dos nanoadsorventes magnéticos, as técnicas de dessorção dos contaminantes, e posterior recuperação dos nanomateriais, dependem fundamentalmente do tipo de poluente adsorvido. Com relação aos metais tóxicos e compostos orgânicos carregados, a recuperação dos nanoadsorventes é realizada por controle de pH, a partir de lavagens do material da fase nanoadsorvente--poluente com soluções diluídas de ácidos/bases. O princípio básico do procedimento se baseia na neutralização de grupos químicos eletricamente carregados, por meio de sua protonação/desprotonação. Isso diminui fortemente a interação eletrostática entre os sítios ativos do nanoadsorvente e os poluentes, permitindo sua dessorção. Em muitos casos, esse processo permite uma recuperação superior a 90%, preservando-se a estrutura e a capacidade de adsorção do nanomaterial<sup>73,74</sup>. Para poluentes orgânicos pouco polares e de baixa volatilidade, o processo de dessorção geralmente é feito por extração utilizando solventes, enquanto que para compostos orgânicos voláteis usam-se ciclos de aquecimento em fornos especiais<sup>75</sup>. Recentemente, uma estratégia inovadora de recuperação foi proposta com base no comportamento termomagnético dos nanoadsorventes magnéticos<sup>63</sup>. Ciclos de experimentos de magneto-hipertermia foram empregados para dessorção de tolueno carregado em nanopartículas de ferrita funcionalizada com PDMS. No processo, a aplicação de campo magnético alternado promove o aquecimento local do nanoadsorvente a temperaturas próximas a 75 °C, promovendo a volatilização do tolueno. Dessa forma, é possível recuperar tanto o nanoadsorvente, quanto o poluente.

### 5. Nanotecnologias para descontaminação de águas: riscos ou desafios?

Não restam dúvidas de que as nanotecnologias representam uma revolução na proposição de estratégias inovadoras para descontaminação de águas. Entretanto, não se pode deixar de destacar que, juntamente com a introdução de novos materiais e processos, as nanotecnologias trazem uma preocupação crescente quanto aos riscos potenciais de danos ao ambiente. Os nanomateriais podem causar efeitos indesejáveis, caso sejam liberados de forma descontrolada, pois têm grande capacidade de se difundir e de se acumular no solo, nos corpos hídricos, na atmosfera e em células vivas. Esses fenômenos são dinâmicos e difíceis de serem controlados, podendo resultar na concentração de toxicantes no ambiente e seu acúmulo na cadeia alimentar, na catálise de processos químicos nocivos ao ambiente e, ainda, na adsorção de biomoléculas com potencial interferência em processos biológicos importantes<sup>76</sup>. O maior problema é que, concretamente, ainda se sabe muito pouco sobre esses efeitos negativos e sua associação ao uso de nanopartículas e de nanotecnologias para aplicações comerciais e industriais.

Todavia, não se deve encarar esses riscos potenciais como um entrave tecnológico, mas sim como um desafio a ser enfrentado. Particularmente em relação à descontaminação de águas residuais de origem industrial, os nanoadsorventes magnéticos mostram-se como uma alternativa de grande potencial de utilização em sistemas alternativos de tratamento local. A alta capacidade de adsorção, o baixo custo de produção e a facilidade de separação e de regeneração tornam esses nanomateriais tecnologicamente e economicamente vantajosos. Somando-se a isso, sua utilização dentro dos limites das fábricas e indústrias, como processo de tratamento secundário de efluentes, diminui drasticamente a possibilidade de dano ambiental.

As nanotecnologias de remediação ambiental não podem ser simplesmente tratadas como tecnologias de risco. Duas das principais armas para contrapor esse discurso são a proposição de políticas de regulação e a regulamentação das nanotecnologias, tema que já se encontra em nível bastante avançado no exterior. A União Europeia, por exemplo, concluiu recentemente o NanoReg, projeto que estabelece normas e recomendações voltadas para utilização dos nanomateriais manufaturados<sup>77</sup>. Nessa pauta, o Brasil deu um passo importante em 2020, com a aprovação do Marco Regulatório da Nanotecnologia e Materiais Avançados, na Comissão de Constituição e Justiça. Entre os principais avanços propostos pela nova legislação, estão a possibilidade de maior apoio de empresas brasileiras que oferecem serviços e produtos com insumos nanotecnológicos e o incentivo à produtividade e à competição do mercado das nanotecnologias no cenário internacional. Finalmente, além de um Marco Regulatório, o país precisa de uma política nacional voltada às nanotecnologias, que permita não somente integrar, mas também fortalecer ações governamentais que promovam seu desenvolvimento.

### 6. Referências

- Progress on drinking water, sanitation and hygiene: 2017 update and SDG baselines. Disponível em: <a href="https://www.who.int/water\_sanitation\_health/publications/jmp-2017/en/">https://www.who.int/water\_sanitation\_health/publications/jmp-2017/en/</a>>. Acesso em: 10 jul. 2018.
- 2. BROWN, Kathryn. ENVIRONMENTAL DATA: Water scarcity: Forecasting the future with spotty data. **Science**, [s. l.], v. 297, n. 5583, p. 926–927, ago. 2002.
- 3. MIZYED, Numan R. Challenges to treated wastewater reuse in arid and semi-arid areas. **Environmental Science & Policy**, [s.l.], v. 25, p. 186–195, jan. 2013.
- AMIN, Muhammad Tahir; ALAZBA, Abdulrehman Ali; MANZOOR, Umair. A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials. Advances in Materials Science and Engineering, [s.l.], v. 2014, p. 1–24, 2014.
- 5. YUNUS, Ian Sofian et al. Nanotechnologies in water and air pollution treatment. **Environmental Technology Reviews**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 136–148, nov. 2012.
- 6. QU, Xiaolei; ALVAREZ, Pedro José J.; LI, Qilin. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, [s.l.], v. 47, n. 12, p. 3931–3946, ago. 2013.
- 7. CORTALEZZI, María M et al. Ceramic Membranes Derived from Ferroxane Nanoparticles: A New Route for the Fabrication of Iron Oxide Ultrafiltration Membranes. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 227, n. 1–2, p. 207–217, dez. 2003.
- LI, Jing-Feng et al. Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous pes membrane. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 255, n. 9, p. 4725–4732, fev. 2009.
- 9. LIND, Mary Laura et al. Tailoring the structure of thin film nano-composite membranes to achieve seawater RO membrane performance. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 44, n. 21, p. 8230–8235, nov. 2010.

- 10. CHAE, So-Ryong et al. Effects of fullerene nanoparticles on escherichia coli K12 respiratory activity in aqueous suspension and potential use for membrane biofouling control. **Journal of Membrane Science**, [s.l.], v. 329, n. 1–2, p. 68–74, 5 mar. 2009.
- 11. JAIN, Prashant; PRADEEP, Thalappil. Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an antibacterial water filter. **Biotechnology and Bioengineering**, [s.l.], v. 90, n. 1, p. 59–63, 5 abr. 2005.
- 12. SHEPHARD, Gordon Seymour. et al. Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. **Water Research**, [s.l.], v. 36, n. 1, p. 140–146, jan. 2002.
- 13. LI, Qilin et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications. **Water Research**, [s.l.], v. 42, n. 18, p. 4591–4602, nov. 2008.
- 14. SAPKAL, Ramchandra T. et al. Photoelectrocatalytic decolorization and degradation of textile effluent using ZnO thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, [s.l.], v. 114, p. 102–107, set. 2012.
- 15. 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.
- 16. FU, Fenglian; DIONYSIOU, Dionysios D.; LIU, Hong. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 267, p. 194–205, fev. 2014.
- 17. TRATNYEK, Paul G.; JOHNSON, Richard L. Nanotechnologies for environmental cleanup. **Nano Today**, [s.l.], v. 1, n. 2, p. 44–48, maio 2006.
- 18. DAWOOD, Sara; SEN, Tushar. Review on dye removal from its aqueous solution into alternative cost effective and non-conventional adsorbents. **Journal of Chemical and Process Engineering**, [s.l.], v. 1, n. 104, p. 1-11, nov. 2014.

- 19. WORCH, Eckhard. **Adsorption technology in water treatment**. Berlin; Boston: De Gruyter, 2012.
- 20. AL-ANBER, Mohammed; AL-ANBER, Zaid A. Utilization of natural zeolite as ion-exchange and sorbent material in the removal of iron. **Desalination**, [s.l.], v. 225, n. 1–3, p. 70–81, maio 2008.
- 21. LANGMUIR, Irving. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American chemical society**, [s.l.], v. 38, n. 11, p. 2221-2295, nov. 1916.
- 22. FREUNDLICH, Max Finlay Freundlich. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, [s.l.], v. 57, p. 385–471, 1906.
- 23. BRDAR, Mirjana et al. comparison of two and three parameters adsorption isotherm for cr(vi) onto kraft lignin. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 183, p. 108–111, fev. 2012.
- 24. DANG SON, Bui Hai et al. A study on astrazon black AFDL dye adsorption onto vietnamese diatomite. **Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 2016, p. 1–11, 2016.
- 25. TIWARI, Dhermendra Kumar.; BEHARI, J.; SEN, Prasenjit. Application of nanoparticles in waste water treatment. **World Applied Sciences Journal**, [s.l.], v. 3, n. 3, p. 417–433, jan. 2008.
- 26. SAVAGE, Nora; DIALLO, Mamadou S. Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges. **Journal of Nanoparticle research**, [s.l.], v. 7, n. 4-5, p. 331-342, out. 2005.
- 27. PAN, Bo; XING, Baoshan. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 42, n. 24, p. 9005-9013, dez. 2008.
- 28. YANG, Kun; XING, Baoshan. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 110, n. 10, p. 5989–6008, 13 out. 2010.

- 29. JI, Liangliang et al. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 43, n. 7, p. 2322–2327, abr. 2009.
- 30. CHEN, Wei; DUAN, Lin; ZHU, Dongqiang. Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 41, n. 24, p. 8295–8300, dez. 2007.
- 31. YANG, Kun et al. Aqueous adsorption of aniline, phenol, and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 42, n. 21, p. 7931–7936, 2008.
- 32. MORENO, Natàlia et al. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 35, n. 17, p. 3526–3534, set. 2001.
- 33. IRANNAJAD, Mehdi; KAMRAN HAGHIGHI, Hossein; MOHAMMAD-JAFARI, Alireza. Heavy metals adsorption by nanozeolites: effect of sodium hexametaphosphate. **Environmental Earth Sciences**, [s.l.], v. 75, n. 13, p. 1058 jul. 2016.
- 34. NICHOLS, William T. et al. Zeolite LTA Nanoparticles prepared by laser-induced fracture of zeolite microcrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 110, n. 1, p. 83–89, jan. 2006.
- 35. LEE, Keun-Young et al. Novel application of nanozeolite for radioactive cesium removal from high-salt wastewater. **Water Research**, [s.l.], v. 95, p. 134–141, maio 2016.
- 36. TASHAUOEI, Hamid Reza et al. Removal of cadmium and humic acid from aqueous solutions using surface modified nanozeolite A. **International Journal of Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 7, n. 3, p. 497–508, jun. 2010.
- 37. CUNICO, Patricia; KUMAR, Anu; FUNGARO, Denise Alves. Adsorption of dyes from simulated textile wastewater onto modified nanozeolite from coal fly ash. **Journal of Nanoscience and Nanoengineering**, [s.l.], v. 1, n. 3, p. 148-161, ago. 2015.

- 38. RAD, Leila Roshanfekr; IRANI, Mohammad; BARZEGAR, Roya. Adsorptive Removal of Acetaminophen and Diclofenac Using NaX Nanozeolites Synthesized by Microwave Method. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 32, n. 8, p. 1606–1612, ago. 2015.
- 39. FRÉCHET, Jean M. J.; TOMALIA, Donald A. (Org.). **Dendrimers and other dendritic polymers**. Chichester; New York: Wiley, 2001.
- 40. ÇAGIN, Tahir et al. Molecular modelling of dendrimers for nanoscale applications. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 11, n. 2, p. 77–84, 1 jun. 2000.
- 41. NIU, Yanhui; CROOKS, Richard M. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles and their applications to catalysis. **Comptes Rendus Chimie**, [s.l.], v. 6, n. 8-10, p. 1049-1059, ago. 2003.
- 42. SADEGHI-KIAKHANI, Mousa; ARAMI, Mokhtar; GHARANJIG, Kamaladin. Dye removal from colored-textile wastewater using chitosan-PPI dendrimer hybrid as a biopolymer: Optimization, kinetic, and isotherm studies. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 127, n. 4, p. 2607-2619, fev. 2013.
- 43. IANNAZZO, Daniela et al. Removal of heavy metal ions from wastewaters using dendrimer-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 24, n. 17, p. 14735-14747, jun. 2017.
- 44. GEHRKE, Ilka; GEISER, Andreas; SOMBORN-SCHULZ, Annette. Innovations in Nanotechnology for Water Treatment. **Nanotechnology, Science and Applications**, [s.l.], v. 8, p. 1–17, jan. 2015.
- 45. TAN, Kok Bing et al. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 150, p. 229–242, ago. 2015.
- 46. REDDY, D. Harikishore Kumar; LEE, Seung-Mok. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 201, p. 68-93, dez. 2013.

- 47. HU, Jing; LO, Irene MC; CHEN, Guohua. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr (VI) removal. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 56, n. 3, p. 249-256, set. 2007.
- 48. CAMPOS, Alex Fabiano Cortez et al. Using speciation diagrams to improve synthesis of magnetic nanosorbents for environmental applications. **Bulletin of Materials Science**, [s.l.], v. 34, n. 7, p. 1357-1361, dez. 2011.
- 49. JIANG, Wenjun et al. Chromium (VI) removal by maghemite nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 222, p. 527-533, abr. 2013.
- 50. CAMPOS, Alex Fabiano Cortez et al. Core-Shell bimagnetic nanoadsorbents for hexavalent chromium removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 362, p. 82–91, jan. 2019.
- 51. HASANY, Syed Farhan et al. Systematic review of the preparation techniques of iron oxide magnetic nanoparticles. **Nanoscience and Nanotechnology**, [s.l.], v. 2, n. 6, p. 148-158, jan. 2012.
- 52. CAMPOS, Alex Fabiano Cortez et al. Influence of the Spatial Confinement at Nanoscale on the Structural Surface Charging in Magnetic Nanocolloids. **The European Physical Journal E**, [s.l.], v. 36, n. 4, abr. 2013.
- 53. CHOWDHURY, Saidur Rahman; YANFUL, Ernest K. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite—maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 91, n. 11, p. 2238-2247, nov. 2010.
- 54. AFKHAMI, Abbas; NOROOZ-ASL, Rasoul. Removal, preconcentration and determination of Mo (VI) from water and wastewater samples using maghemite nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 346, n. 1-3, p. 52-57, ago. 2009.
- 55. ZHANG, Yakun et al. Adsorption of Pb (II) and Hg (II) from aqueous solution using magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 191, p. 177-182, mar. 2014.

- 56. KUMAR, Suresh et al. Graphene oxide–MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water. ACS Applied Materials & Interfaces, [s.l.], v. 6, n. 20, p. 17426–17436, 22 out. 2014.
- 57. BAHGAT, Mohamed et al. Adsorption of methyl green dye onto multi-walled carbon nanotubes decorated with Ni nanoferrite. **Applied Nanoscience**, [s.l.], v. 3, n. 3, p. 251-261, jun. 2013.
- 58. VILELA, Diana et al. Graphene-Based microbots for toxic heavy metal removal and recovery from water. **Nano Letters**, [s.l.], v. 16, n. 4, p. 2860–2866, 13 abr. 2016.
- 59. XIAO, Yanzhen et al. Synthesis and adsorption behavior of chitosan-coated MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for trace heavy metal ions removal. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 285, p. 498-504, nov. 2013.
- 60. KAUR, Ranjeet et al. Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review: Sample Preparation. **Journal of Separation Science**, [s.l.], v. 37, n. 14, p. 1805–1825, jul. 2014.
- 61. ZHAO, Xiaoli et al. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 42, n. 4, p. 1201-1206, fev. 2008.
- 62. Wang, Hao et al. Cetyltrimethylammonium bromide-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for analysis of 15 trace polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments by ultraperformance, liquid chromatography with fluorescence detection. **Analytical chemistry**, [s.l.], v. 87, n. 15, p. 7667-7675, jul. 2015.
- 63. RODOVALHO, Fernanda L. et al. Elaboration of magneto-thermally recyclable nanosorbents for remote removal of toluene in contaminated water using magnetic hyperthermia. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 302, p. 725-732, out. 2016.

- 64. DALALI, Nasser et al. Magnetic removal of acidic dyes from waste waters using surfactant-coated magnetite nanoparticles: optimization of process by Taguchi method. In: **Proceedings of International Conference on Environmental and Agriculture Engineering IPCBEE**. 2011. p. 89-94.
- 65. MAHMOODI, Niyaz Mohammad; BANIJAMALI, Masoomeh; NO-ROOZI, Babak. Surface modification and ternary system dye removal ability of manganese ferrite nanoparticle. **Fibers and Polymers**, [s.l.], v. 15, n. 8, p. 1616–1626, ago. 2014.
- 66. CAMPOS, Alex Fabiano Cortez et al. Removal of direct yellow 12 from water using CTAB-coated core-shell bimagnetic nanoadsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 103031, 2019.
- 67. HUANG, Yuxiong; KELLER, Arturo A. EDTA functionalized magnetic nanoparticle sorbents for cadmium and lead contaminated water treatment. **Water Research**, [s.l.], v. 80, p. 159–168, set. 2015.
- 68. GUO, H. et al. Application of iron oxide based nanomaterials (NMs) in magnetic assisted chemical separation (MACS) processes for water/wastewater treatment. **Advanced Materials Research**, [s.l.], v. 610–613, p. 1242–1251, dez. 2012.
- 69. CHOI, Kyong-Hoon et al. Water-Soluble magnetic nanoparticles functionalized with photosensitizer for photocatalytic application. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 115, n. 8, p. 3212–3219, 3 mar. 2011.
- 70. AMBASHTA, Ritu D.; SILLANPÄÄ, Mika. Water purification using magnetic assistance: a review. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 180, n. 1-3, p. 38-49, ago. 2010.
- 71. IWASHITA, Yoshihisa et al. Strong variable permanent multipole magnets. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, [s.l.], v. 18, n. 2, p. 957–960, jun. 2008.
- 72. LEONG, Sim Siong; YEAP, Swee Pin; LIM, JitKang. Working principle and application of magnetic separation for biomedical diagnostic at high- and low-field gradients. **Interface Focus**, [s.l.], v. 6, n. 6, p. 20160048, 6 dez. 2016.

- 73. GE, Wei et al. Magnetic matrices used in high gradient magnetic separation (HGMS): A review. **Results in Physics**, [s.l.], v. 7, p. 4278–4286, out. 2017.
- 74. HU, Jing; CHEN, Guohua; LO, Irene M.C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. **Water Research**, [s.l.], v. 39, n. 18, p. 4528–4536, nov. 2005.
- 75. SIVASHANKAR, R. et al. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration—A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s.l.], v. 1, p. 36-49, nov. 2014.
- 76. QUINA, Frank Herbert. Nanotecnologia e o meio ambiente: Perspectivas e riscos. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 6, p. 1028–1029, dez. 2004.
- 77. The NANoREG project A common European approach to the regulatory testing of manufactured nanomaterials. Disponível em: <a href="http://www.nanoreg.eu/">http://www.nanoreg.eu/</a>>. Acesso em: 15 jul. 2018.

### **SOBRE OS ORGANIZADORES**



#### Graziella Anselmo Joanitti

Bióloga pela UnB, mestre e doutora em Biologia Animal, com ênfase em biologia celular e nanotecnologia, pela UnB; doutorado sanduíche (Northeastern University (EUA); Profa. Assistente na UnB; credenciada no PPG em Nanociência e Nanobiotecnologia e no PPG em Ciências e Tecnologias em Saúde da UnB. É uma das pesquisadoras integrantes do INCT em Nanobiotecnologia. Atua na área de desenvolvimento de nanoestruturas baseadas em compostos naturais para aplicações biomédicas e nutracêuticas.



#### Paulo César de Morais

Especialista em nanomateriais; Professor Titular (UnB); Professor Emérito (UnB); Professor Visitante (HUST e AHU – China); Professor (UCB); Pesquisador CNPq-1A; Membro Sênior IEEE; Parecerista (40+); Membro de corpo editorial (7); 450+ trabalhos no WoS; 130+ palestras (20+ países); Orientador de 70+ estudantes; Coordenador de projetos nacionais (10+ instituições) e internacionais (15+ países). Bacharel em Química e Física (UnB); Mestre em Física (UnB); Doutor em Física (UFMG); Pós-doutorado (Bellcore – USA).



#### Ricardo Bentes de Azevedo

Biomédico pela UFPA, mestre e doutor em Biologia Celular e Tecidual pela USP-SP; pós-doutor pelo NIH (EUA). Prof. titular livre em Nanobiotecnologia pelo IB-UnB; Prof. Honorário pela Universidade de Jinan (China); bolsista de produtividade 1A do CNPq e Coordenador do INCT em Nanobiotecnologia. Possui mais de 200 artigos publicados em diferentes periódicos científicos, incluindo Nature, Biomaterials, Nanoscale, entre outros. Atua na área de Nanotecnologia aplicada a saúde humana e animal.

### NANOTECNOLOGIA: CONSIDERAÇÕES EM MATERIAIS, SAÚDE E MEIO AMBIENTE

Qualquer leitor, com o mínimo de interesse em Tecnologia, não pode ficar alheio à Nanociência e Nanotecnologia (N&N), que representam importantes fronteiras do conhecimento científico e tecnológico. O traço da N&N é a transversalidade de sua atuação e o impacto que protagoniza nos dias de hoje, em franco crescimento. Este livro foi concebido e produzido para fornecer ao leitor informações básicas e aplicadas sobre a N&N. O livro destaca duas vertentes importantes da N&N: síntese e caracterização de nanomateriais e aplicações em saúde e meio ambiente. O texto não pretende cobrir todo o universo da N&N, porém inclui tópicos relevantes, organizados dos fundamentos para as aplicações, oferecendo ao leitor um marco introdutório, que por iniciativas individuais poderá se aprofundar em diferentes direções da N&N. O texto reflete parte da experiência acumulada pela rede de N&N, organizada a partir do trabalho conjunto de diferentes laboratórios e unidades acadêmicas pertencentes à Universidade de Brasília (UnB), com foco no ensino de pós-graduação, pesquisa, desenvolvimento e inovação. Esta rede foi organizada a partir do final da década de 1990, e nos anos subsequentes estendeu-se muito além da UnB, envolvendo cerca de duas dezenas de instituições parceiras no país e no exterior, coletando o saldo de quase um milhar de patentes e artigos publicados em revistas científicas indexadas e cerca de cinco centenas de orientações de alunos de pós--graduação.



