

MÉTODOS DE REMEDIAÇÃO *EX SITU* COM NANOPARTÍCULAS

Murylo Henrique Borges¹; Antônio Sérgio Giordano Filho²; Elizabeth Fátima de Souza³

RESUMO – O controle e redução de contaminantes em água, solos e sedimentos é um dos principais problemas ambientais e não existe uma solução universal. Vantagens inerentes às nanopartículas podem fornecer soluções para necessidade de remediar solos e águas contaminadas. A partir de dados da CETESB, este trabalho analisou as áreas contaminadas na porção paulista das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Jundiaí e Capivari (PCJ), identificando os principais meios impactados e contaminantes. O índice de segurança intrínseca (ITI) foi usado para avaliar a compatibilidade ambiental dos métodos mais atuais de síntese das nanopartículas que podem ser usadas na remediação dos contaminantes identificados. As principais fontes de contaminação são postos de combustíveis e os métodos de remediação *ex situ* mais estudados para os contaminantes identificados são fotocatalise heterogênea e adsorção. Nanopartículas de dióxido de titânio podem ser usadas em ambos.

Palavras-chave: métodos de remediação, nanopartículas, compatibilidade ambiental.

ABSTRACT - The control and reduction of contaminants in water, soil and sediments is one of the main environmental problems and there is no universal solution. The inherent advantages of nanoparticles can provide the needed solutions to contaminated soil and water remediation. From CETESB data, this study analyzed the contaminated areas within the São Paulo state portion of the Piracicaba, Capivari and Jundiaí (PCJ) rivers basins, identifying the main impacted media and contaminants. The intrinsic safety index (ITI) was used to assess the environmental compatibility of the current methods of synthesis of nanoparticles that can be used in the remediation of identified contaminants. The main sources of contamination are gas stations, and the most studied *ex situ* remediation methods for the identified contaminants are heterogeneous photocatalysis and adsorption. Titanium dioxide nanoparticles can be used in both.

Keywords: remediation methods, nanoparticles, environmental compatibility.

¹ Bolsista de Iniciação Científica; Engenharia Química, CEATEC, PUC-Campinas; Campinas, SP; e-mail: murylo.borges@hotmail.com

² Bolsista de Iniciação Científica; Química, CEATEC, PUC-Campinas; Campinas, SP; e-mail: asq.filho@hotmail.com

³ Pesquisadora; Programa de Pós-Graduação em Sistemas de Infraestrutura Urbana, CEATEC, PUC-Campinas; Rodovia D. Pedro I, km 136, Campinas, SP, CEP 13086-900; e-mail: souzaef@puc-campinas.edu.br. Fone: (19) 3343-7388

1 – INTRODUÇÃO

Métodos para mitigar a poluição ambiental variam caso a caso na descontaminação de solos e águas ou purificação do ar. A seleção do método depende da complexidade e natureza dos meios contaminados, do custo do tratamento e da recuperação desejada. Vantagens inerentes às nanopartículas podem fornecer melhores soluções para necessidade crescente de remediar solos e águas subterrâneas contaminadas [1].

A nanotecnologia verde incorpora princípios da química e engenharia verde para tornar os processos ambientalmente mais compatíveis, com soluções para os desafios ambientais, sem prejudicar o meio ambiente ou o saúde humana [2]. Neste contexto, esse trabalho descreve uma análise das características ambientais dos métodos de preparação de nanopartículas usadas em processos de remediação *ex situ* de áreas contaminadas.

2 – MÉTODOS

Os dados das áreas contaminadas na porção paulista das bacias hidrográficas PCJ, na UGRHI-5 do Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo [3] foram transferidos para um arquivo MS Excel[®] e analisados.

Uma pesquisa bibliográfica, de 2013 a 2015, foi realizada na base de dados ScienceDirect[®], com os nomes dos principais contaminantes identificados na UGRHI-5 como palavras-chave. Rotas de síntese das nanopartículas mais usadas na remediação *ex situ* dos contaminantes da UGRHI-5 também foram selecionadas na mesma base.

O MS Excel[®] foi usado para a análise dos dados e a compatibilidade ambiental dos métodos de síntese foi analisada através do cálculo do índice total de segurança (ITI) [4].

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

As áreas contaminadas no estado cresceram quase linearmente de 2002 a 2013 [3]. Na UGRHI-5, em 2013, existiam áreas contaminadas em 10 das 19 cidades da Região Metropolitana de Campinas (RMC), o maior número em Campinas, Jundiaí, Paulínia, Piracicaba e Limeira, polos industriais e comerciais da região. Postos de combustíveis causaram mais contaminações (87%), a maior fonte sendo a armazenagem de combustíveis e lubrificantes (79%). O subsolo está impactado em 30% das áreas

contaminadas e os contaminantes mais encontrados são combustíveis (35%), solventes aromáticos (35%), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (20%) e halogenados (1%) [3].

23% das áreas estão em remediação, 15% em encerramento e 39% tem investigação detalhada/plano de intervenção. Mas, em 49% das áreas ainda não há nenhum tratamento. Em 15% das áreas existem barreiras hidráulicas, um método de contenção. Há recuperação de fase livre em 11% das áreas contaminadas, bombeamento e tratamento são usados em 15%, atenuação natural monitorada em 8% e extração multifásica de contaminantes em 7%. Chama a atenção o fato de que oxidação e redução química são usadas em apenas 1% das áreas contaminadas [3].

No caso da fotocatalise heterogênea, 50% dos estudos sobre métodos de remediação publicados nos artigos analisados foram realizados com dióxido de titânio (TiO_2), seguidos por 41% sobre óxido de zinco (ZnO). Já no caso da adsorção, foram realizados com carvão ativo e com nanopartículas de óxidos de metais. A partir destes resultados, cinco rotas de síntese destas nanopartículas foram selecionadas (Tabela 1).

Tabela 1 – Características das rotas de síntese de nanopartículas selecionadas.

| Nanopartícula | ZnO [5] | ZnO-Cu [6] | ZnO-TiO ₂ [7] | TiO ₂ [8] | TiO ₂ -Ag [9] |
|---------------|---|--|--|--|--|
| Método | Precipitação | Precipitação | Sol-gel | Hidrólise | Eletroquímico |
| Reagentes | Zn(NO ₃) ₂ NaOH NH ₄ HCO ₃ | Zn(NO ₃) ₂ NaOH CuCl ₂ | Zn(CH ₃ COO) ₂ Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ CH ₃ CH ₂ OH | TiOSO ₄ NH ₄ OH | Ti(OC ₄ H ₉) ₄ KOH AgNO ₃ |
| Solvente | Água | Etanol/água | Etanol/água | Água | Etanol |

A Tabela 2 apresenta os escores usados no cálculo do índice total de segurança (ITI) das cinco rotas de síntese das nanopartículas selecionadas na Tabela 1.

Tabela 2 – Atribuição dos índices de segurança para a síntese de nanopartículas.

| Rota de síntese | ZnO | ZnO-Cu | ZnO-TiO ₂ | TiO ₂ | TiO ₂ -Ag |
|---------------------------------|-----|--------|----------------------|------------------|----------------------|
| Índice de segurança química | 11 | 12 | 11 | 4 | 7 |
| Índice de segurança de processo | 13 | 11 | 16 | 10 | 11 |
| Índice Total de Segurança (ITI) | 24 | 23 | 27 | 18 | 18 |

Quanto menor o valor do índice total de segurança, mais ambientalmente compatível é a rota de síntese. As rotas de síntese de nanopartículas de TiO₂ apresentaram a maior compatibilidade ambiental.

4 – CONCLUSÕES

Com o índice total de segurança intrínseca foram selecionadas as rotas de síntese mais ambientalmente compatíveis de nanopartículas que podem ser usadas no tratamento *ex situ* dos contaminantes da UGRHI-5 por fotocatalise ou por adsorção.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] QU, X.; ALVAREZ, P. J.J.; LI, Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 3931–3946, 2013.
- [2] BARDOS, P. *et al.* Applying sustainable development principles to contaminated land management using the SuRF-UK. **Remediation Journal**, v. 21, n. 2, p. 1-138, 2011.
- [3] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB), **Áreas Contaminadas e Reabilitadas do Estado de São Paulo por URGHI (2013 e 2014)**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas>
- [4] JENSEN, N. COLL, N. GANI, R. An Integrated Computer Aided System for Generation and Evaluation of Sustainable Process Alternatives. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 5, n. 3-4, p. 209-225, 2003.
- [5] PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z. Simple chemical synthesis of novel ZnO nanostructures: Role of counter ions. **Solid State Sciences**, v. 30, p. 78-88, 2014.
- [6] IRIBARREN, A.; HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, E.; MAQUEIRA, L.; Structural, chemical and optical evaluation of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by an aqueous solution method. **Materials Research Bulletin**, v. 60, p. 376-381, 2014.
- [7] PRABHA, I.; LATHASREE, S. Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxide–titania composites. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p. 603-613, 2014.
- [8] NGAMTA, S. *et al.* A facile synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ from TiOSO₄ aqueous solution. **Materials Letters**, v. 105, p. 76-79, 2013.
- [9] LIU, H.; DONG, X.; LIU, T.; ZHU, Z. In-situ fabrication of silver-modified TiO₂ microspheres for enhanced visible light driven photocatalytic activities. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 132, p. 86-93, 2015.

AGRADECIMENTO

M. H. Borges e A. S. Giordano Filho agradecem às bolsas de Iniciação Científica.