

APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO NANOESTRUTURADOS COMO ADSORVENTES E FOTOCATALISADORES NA REMOÇÃO DE POLUENTES DE ÁGUAS RESIDUAIS

Marcela Fernandes Silva^{a,*}, Edgardo Alfonso Gómez Pineda^b e Rosângela Bergamasco^a

^aDepartamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá – PR, Brasil

^bDepartamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá – PR, Brasil

Recebido em 16/05/2014; aceito em 14/10/2014; publicado na web em 12/12/2014

APPLICATION OF NANOSTRUCTURED IRON OXIDES AS ADSORBENTS AND PHOTOCATALYSTS FOR WASTEWATER POLLUTANT REMOVAL. New techniques for treating wastewater, particularly the removal or degradation of organic pollutants and heavy metals, among other pollutants, have been extensively studied. The use of nanostructured iron oxides as adsorbent and photocatalyst for the removal of these contaminants has proved a promising approach, not only because of their high treatment efficiency, but also for their cost-effectiveness, having the flexibility for *in situ* and *ex situ* applications. In this review, we briefly introduced the most used kinds of iron oxide nanoparticles, some synthesis techniques for iron oxide nanostructure formation, their potential benefits in environmental clean-up, and their recent advances and applications in wastewater treatment. These advances range from the direct applications of synthesized nanoparticles as adsorbents for removing toxic contaminants or as catalysts to oxidize and break down noxious contaminants (including bacteria and viruses) in wastewater, to integrating nanoparticles into conventional treatment technologies, such as composite photocatalytic filters (membranes, sand and ceramic) that combine separation technology with photocatalytic activity. Finally, the impact of nanoparticles on the environment and human health is briefly discussed.

Keywords: iron oxides; adsorption; photocatalysis.

INTRODUÇÃO

A propagação de uma vasta gama de contaminantes em águas superficiais e subterrâneas tornou-se uma questão crítica em todo o mundo devido ao crescimento populacional, industrialização e má distribuição da água na superfície do planeta. É necessário, portanto, o controle dos efeitos prejudiciais de contaminantes buscando melhorar o ambiente de vida humano.^{1,2}

Os contaminantes mais comuns em águas residuais (efluentes industriais, esgoto doméstico, entre outros) são metais pesados, compostos inorgânicos, poluentes orgânicos e outros compostos complexos. Todos estes contaminantes liberados para o ambiente por meio de águas residuais são prejudiciais para os seres humanos e para o meio ambiente. Por esse motivo, a necessidade de remoção desses contaminantes torna-se obrigatória para a manutenção da qualidade de vida.³

Os processos de remoção de metais pesados e corantes e a adequação das descargas líquidas devem ser utilizados apenas quando forem esgotadas as possibilidades de redução e eliminação da geração destes resíduos do processo industrial. Esses pré-requisitos devem ser respeitados, aceitando-se os métodos para tratamento dos resíduos apenas como último recurso, que visa a adequação de efluentes líquidos aos padrões de qualidade ambiental exigidos pela legislação. O efluente a ser descartado não poderá apresentar as seguintes características: materiais flutuantes, óleos, graxas, corantes artificiais, substâncias que formem resíduos sedimentáveis, presença de micro-organismos infectáveis, temperatura, demanda bioquímica de oxigênio, turbidez, cor, pH, substâncias orgânicas e substâncias potencialmente prejudiciais como cátions, ânions e solventes orgânicos. Os sistemas de adequação do efluente à legislação muitas vezes necessitam de tratamentos auxiliares, direcionados a remoção de contaminantes mais específicos, mais difíceis de serem removidos,

como aqueles resultantes da contaminação com metais pesados e compostos orgânicos.⁴

Buscando-se, então, combater o problema da poluição da água, rápidos e significativos avanços no tratamento de águas residuais têm sido feitos, como por meio do uso de oxidação fotocatalítica, adsorção, separação por membranas, entre outros.⁵⁻⁷ No entanto, as aplicações desses métodos são limitadas por vários fatores, tais como método de processamento, eficiência operacional, e gastos energéticos e econômicos. Recentemente, nanomateriais têm sido sugeridos como uma eficiente e rentável alternativa ambientalmente correta para o tratamento de águas residuais, a partir do ponto de vista da preservação de recursos e conservação ambiental.⁸⁻¹⁰

ÓXIDOS DE FERRO NANOESTRUTURADOS

A nanotecnologia assegura promessas de imensas melhorias nas tecnologias de produção, eletrônicos, telecomunicações, biomedicina e remediação do meio ambiente. Isto envolve a produção e utilização de diversos tipos de nanomateriais, que são estruturas com tamanhos da faixa de 1 a 100 nm e que apresentam propriedades únicas não encontradas em materiais na escala macrométrica. Diversos materiais, como as nanomatrizes baseadas em carbono e óxido de titânio, já tiveram seus estudos extensivamente revisados, porém, nanomateriais baseados em óxidos de ferro necessitam serem estudados com maiores detalhes.¹¹

Existem 16 diferentes óxidos de ferro (como por exemplo goetita, wustita, lepidocrocita, ferridrita, feroxita, bernalita, e os mais comumente estudados hematita, magnetita, maghemita), que podem ser também hidróxidos de ferro e óxi-hidróxidos de ferro, todos estes compostos por Fe juntamente com O e/ou OH. Na maioria dos compostos, o ferro está no estado trivalente, porém, dentre eles três compostos, FeO, Fe(OH)₂ e Fe₃O₄, contêm Fe(II).¹²

Os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios são parcialmente

*e-mail: celafs@gmail.com

preenchidos com Fe divalentes ou trivalentes, predominando a coordenação octaédrica FeO_6 , porém, também estando presente a coordenação tetraédrica FeO_4 .

As propriedades dos materiais, neste caso, dos óxidos de ferro, são diretamente relacionadas com as dimensões e morfologias de suas estruturas. Sendo assim, as nanopartículas de óxidos de ferro apresentam propriedades diferenciadas quando comparadas aos materiais no estado massivo. As pesquisas relacionadas a esta área de nanomateriais são extremamente amplas, porém, os principais óxidos de ferro nanoestruturados abordados são hematita, maghemita, magnetita (estes três primeiros apresentados na imensa maioria das pesquisas serão abordados, em relação as suas características, mais detalhadamente a seguir), e ainda goetita, wüstita, akaganeita, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.¹³⁻¹⁸

A hematita (do grego: *haima* = sangue), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é o principal mineral minério das jazidas de ferro. É isoestrutural com o corundum. A cela unitária é hexagonal, com seis fórmulas mínimas por cela unitária. A hematita também pode ser indexada no sistema romboédrico, com duas fórmulas mínimas por cela unitária. O arranjo dos cátions produz pares de octaedros de $\text{Fe}(\text{O})_6$, cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e uma com um octaedro, em um plano adjacente.¹⁹ A hematita é fracamente ferro-magnética na temperatura ambiente e, em aproximadamente -13°C (temperatura de Morin, T_m), ocorre transição de fase para um estado antiferromagnético.²⁰ Em temperaturas acima de 683°C (temperatura de Curie), a agitação térmica supera o alinhamento magnético, e o material perde o magnetismo, tornando-se paramagnética. Hematita com partículas menores que 40 nm podem apresentar-se superparamagnéticas à temperatura ambiente.^{12,21}

As morfologias mais comuns para partículas de hematita são em placas hexagonais ou romboédricas, porém, são relatadas também morfologias em bastões, elipsóides, estrelas e amendoins.^{12,22,23} Em relação à área superficial, uma grande faixa de valores são relatados, devido à influência direta do método de obtenção (como por calcinação ou por crescimento em solução e da temperatura de secagem) da hematita em suas propriedades superficiais. Hematitas produzidas em temperaturas superiores a 800°C apresentam áreas superficiais inferiores a $5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ devido à sinterização das partículas. Já hematitas obtidas por dehidroxilação entre 500 e 600°C apresentam área superficial de $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Hematitas obtidas por coprecipitação normalmente apresentam valores de área superficial entre 10 e $90\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, enquanto que as produzidas pelo método sol-gel apresentam valores inferiores a $10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.^{12,24}

A maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (o nome provem de magnetita + hematita) apresenta estrutura semelhante à da magnetita (Fe_3O_4), do tipo espinélio inverso. Ela difere da magnetita pelo fato de apresentar apenas cátions Fe no estado trivalente. Sua célula unitária é do tipo cúbica de face centrada baseada em 32 íons O^{2-} , 21,33 íons Fe^{III} e 2,67 vacâncias.¹² A maghemita apresenta comportamento ferrimagnético. Este é resultado do cancelamento incompleto dos momentos magnéticos antiparalelos dos sítios tetraédricos e octaédricos, devido à presença de vacâncias nos sítios octaédricos, resultando assim num momento magnético de $2,5\text{ }\mu\text{B}$ por fórmula unitária.²⁵ Dessa forma, a maghemita apresenta magnetização permanente em temperatura ambiente, porém, as propriedades magnéticas da maghemita dependerão fortemente de características como tamanho, morfologia e método de síntese. Uma propriedade da maghemita, que a torna especialmente importante, é seu comportamento superparamagnético abaixo de determinado tamanho crítico e em temperaturas superiores a sua temperatura de bloqueio. Isto significa que estas partículas apresentarão comportamento magnético apenas sob a ação de um campo magnético externo, e, quando retirada a ação deste campo magnético, estas serão desmagnetizadas.²⁶

Diversos trabalhos reportam a obtenção de nanopartículas superparamagnéticas de maghemita, por exemplo, com morfologia esférica, nanofios, cubos e tamanhos de 25 nm ou inferiores.²⁷⁻³⁰ As morfologias mais comuns para as partículas de maghemita são cubos ou bastões, porém, normalmente, quando obtida a partir de transformação no estado sólido, a maghemita mantém a morfologia de seu precursor. São também relatadas partículas de maghemita elipsóides, esféricas, e tubos.^{12,31-33} Para a maghemita, também são relatadas áreas superficiais distribuídas em uma ampla faixa ($8\text{-}150\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), que de forma geral, depende do método de síntese.¹² Asuha *et al.*³⁴ relatam áreas superficiais entre 27 e $150\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para maghemita mesoporosa obtida pela decomposição térmica do complexo ferro-uréia, enquanto Jiang *et al.*³⁵ observaram áreas superficiais de $73,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (obtidas por co-precipitação).

A magnetita, Fe_3O_4 , e a maghemita apresentam estruturas semelhantes, do tipo espinélio inverso. O que as diferencia é o fato da magnetita consistir de íons Fe^{2+} ocupando 8 sítios tetraédricos e íons Fe^{3+} ocupando 16 sítios octaédricos numa célula unitária, enquanto na maghemita, ambos os sítios são ocupados por átomos trivalentes Fe^{3+} . A magnetita apresenta comportamento ferromagnético. Este comportamento deve-se devido ao arranjo dos momentos magnéticos, onde os momentos originados pelos sítios octaédricos e tetraédricos contendo Fe^{3+} são antiparalelos e se cancelam mutuamente, enquanto que o momento resultante é devido somente aos sítios octaédricos contendo Fe^{2+} .¹²

A magnetita pode ser obtida em diferentes morfologias, dependendo da metodologia utilizada em sua síntese, como poliedros, flocos, esferas, cubos, entre outros.³⁶⁻³⁸ Outras propriedades importantes, como a área superficial, também são dependentes do método de síntese empregado. Magnetita com área superficial de $12,12\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ foi obtida pelo método da oxidação de solução de sais de ferro, enquanto áreas de $28\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, $59\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e $350\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ foram obtidas pelo método da coprecipitação.^{36,39,40}

Recentemente, a síntese e utilização de óxidos de ferro nanoparticulados com novas propriedades e funções têm sido amplamente estudadas, devido a seus tamanhos na escala nanométrica resultarem em alta razão entre área superficial e volume e propriedades como superparamagnetismo.⁴¹⁻⁴⁴ Particularmente, a facilidade das sínteses, do recobrimento das superfícies, e a possibilidade de controlar e manipular os materiais na escala atômica pode prover uma versatilidade única. Além disso, os óxidos de ferro são quimicamente inertes e biocompatíveis, apresentando imenso potencial em aplicações biotecnológicas.^{45,46}

Devido às características diferenciadas dos óxidos de ferro, estes estão sendo utilizados para aplicações em tratamentos de águas residuais.^{47,48} A seleção de melhores métodos e materiais para tratamentos de águas residuais é um trabalho altamente complexo, no qual devem ser considerados vários fatores como os padrões de qualidade a serem alcançados, a eficiência e o custo. Por esse motivo, quatro condições devem ser consideradas na decisão da tecnologia a se utilizar no tratamento de efluentes: flexibilidade de tratamento e eficiência final, reutilização dos agentes de tratamento, segurança ambiental e baixo custo.⁴⁹ O óxido de ferro, por sua vez, apresenta-se como promissor agente no tratamento de águas residuais, devido à possibilidade de oferecer as condições consideradas como necessárias. Este material apresenta baixo custo (quando na forma natural ou sintética), alta estabilidade, não apresenta toxicidade ao meio ambiente, tem alta capacidade de adsorção (devido a elevada razão entre área superficial e volume) e apresenta diversas formas de utilização, devido à possibilidade de recobrir sua superfície com polímeros ou moléculas. Além destas propriedades, a reutilização do óxido de ferro é facilitada devido à possibilidade de separação deste material, devido a suas propriedades magnéticas.⁵⁰

As atuais aplicações de óxidos de ferro no tratamento de águas contaminadas podem ser divididas em duas classes: para adsorção ou imobilização de poluentes e como fotocatalisador para converter contaminantes em compostos menos tóxicos. No entanto, deve-se salientar que muitas tecnologias utilizam ambas as funções.⁵¹

Óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes para corantes e metais pesados

A adsorção é um processo extensamente conhecido que tem sido amplamente utilizada para remoção de poluentes químicos de águas residuais. Este processo apresenta inúmeras vantagens em termos de custo, flexibilidade e simplicidade da operação. Como consequência, é desejável a obtenção de um adsorvente efetivo, de baixo custo e com alta capacidade de adsorção para poluentes.⁵² Os óxidos de ferro nanoestruturados vêm sendo muito explorados para adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos, particularmente para tratamento eficiente de grandes volumes de águas e separações rápidas por meio da utilização de campos magnéticos externos. Muitas pesquisas têm sido realizadas, demonstrando a eficiência de óxidos de ferro nessas aplicações, como nos exemplos a seguir. Nanopartículas de maghemita com diâmetro de aproximadamente 45 nm obtidas pelo método da co-precipitação foram utilizadas para a adsorção do corante vermelho do congo, obtendo-se uma capacidade de adsorção de 208,33 mg g⁻¹ de adsorvente.⁵³ Também, o corante azul de metileno pode ser adsorvido com eficiência de aproximadamente 80% em nanopartículas de 10 a 30 nm de maghemita suportadas em matriz carbonácea e com eficiência de 90% em nanopartículas de goethita entre 25 e 50 nm, suportadas em carvão.^{54,55}

Em relação aos metais pesados, um estudo realizado comparou a capacidade de adsorção de arsênio em três tipos de maghemita: comercial (com diâmetro de 18 nm), obtida por método mecano-químico (4 nm) e obtida por método sol-gel (12 nm), e as máximas capacidades de adsorção em pH=3 foram respectivamente de 16,7, 50 e 25 mg de As(V) por grama de maghemita.⁵⁶ Apesar de ser fracamente ferromagnética, a hematita também vem sendo testada para adsorção de urânio, mostrando-se possível sua reutilização para adsorção de radionuclídeos.⁵⁷ A goetita mostra-se também extremamente eficiente na remoção de Cu(II) de água, com remoções de até 150 mg g⁻¹.⁵⁸ A maghemita também foi estudada para adsorção de Cr(VI), Cu(II) e Ni(II), com capacidades de remoção de 17,0 (Cr), 26,8 (Cu), e 23,6 (Ni) mg g⁻¹.⁵⁸

O mecanismo de adsorção de poluentes orgânicos ocorre por meio de ligações de hidrogênio entre os grupamentos OH dos corantes e as hidroxilas superficiais dos óxidos, enquanto que os metais pesados realizam troca iônica entre os íons metálicos e a superfície dos óxidos de ferro. Estas ligações/interações ocorrem até que os sítios funcionais da superfície estejam totalmente ocupados. Subsequentemente, os contaminantes podem difundir-se no adsorvente, para interações adicionais.

Diversos estudos relatam que a adsorção de corantes e metais em óxidos de ferro pode obedecer a modelos cinéticos diferentes, como pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, pseudo-n-ordem modificada, primeira-segunda ordem mistas e Elovich.⁵⁹⁻⁶²

Com base nestes mecanismos, o desenvolvimento de nanopartículas magnéticas requer um aumento de modificações superficiais para o aprimoramento da capacidade de adsorção a que se destina.⁶³ A modificação de superfícies, que pode ser obtida pela adição de uma camada superficial inorgânica ou de moléculas orgânicas, além de aprimorar a capacidade adsorvente, serve também para estabilizar as nanopartículas, assim como prevenir a oxidação e prover grupos funcionais específicos que podem ser seletivos para determinados contaminantes.⁶⁴

Levando-se em conta, então, a necessidade de aumento da capacidade adsorvente dos materiais magnéticos nanoparticulados, grande parte dos estudos relatados na literatura sobre óxidos de ferro como adsorventes utiliza magnetita, maghemita ou hematita recobertas com outros materiais ou ainda recobrendo superfícies, provendo assim uma maior capacidade de adsorção dos mesmos.⁶⁵⁻⁶⁷ Como exemplos dessas modificações dos óxidos de ferro, podemos citar nanotubos de carbono funcionalizados com magnetita recoberta com etilenodiamina para adsorção de arsênio, compósitos de nanotubos de haloisita, magnetita para adsorção de corantes e esferas de alginato baseadas em nanopartículas de maghemita para remoção de chumbo de soluções aquosas e ainda compósitos de hidrotalcita-óxido de ferro para remoção de cromo (VI) e arsênio (V) de soluções aquosas.⁶⁸⁻⁷²

Em resumo, a combinação de um desempenho superior de adsorção e das propriedades magnéticas do óxido de ferro nanoestruturado é uma abordagem promissora para lidar com a diversidade de problemas ambientais. Dessa forma, avanços na área de pesquisa dos óxidos de ferro nanoestruturados podem proporcionar oportunidades para o desenvolvimento de uma nova geração de sistemas de adsorção de alta capacidade, com fácil processo de separação e ciclos de reuso estendidos, gerando processos de despoluição mais eficientes e de baixo custo comparado aos métodos convencionais.⁷³

Óxidos de ferro nanoestruturados como fotocatalisadores Na degradação de poluentes

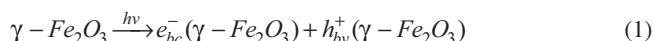
Os processos de adsorção de contaminantes podem se mostrar altamente eficientes para a descontaminação de efluentes aquosos, porém, no caso dos poluentes orgânicos, as moléculas adsorvidas não são decompostas, mas apenas são retiradas de um meio aquoso e transportadas à outra fase, o que, de certa forma, inviabiliza o uso deste processo para alguns tipos de moléculas poluentes, já que o ideal seria que estas moléculas fossem degradadas em constituintes não tóxicos.⁷⁴ Visando este fim, novos processos de descontaminação ambiental vêm sendo desenvolvidos, entre os quais podemos destacar os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), que são baseados na formação de radicais hidroxila (HO·), agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade, radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como ânions inorgânicos, CO₂ e água. Os POA são classificados em homogêneos, quando não existe a presença de catalisadores na forma sólida, e heterogêneos, quando se utilizam semicondutores como catalisadores sólidos.⁷⁵ Dentre os catalisadores utilizados, destacam-se o TiO₂, ZnO, Al₂O₃ e Fe₂O₃.⁷⁶⁻⁸⁰ Entre os POA, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada principalmente nas últimas duas décadas. Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise, uma série de revisões recentes abordam a aplicação do processo à descontaminação ambiental.^{74,81-83}

Óxidos de ferro nanoestruturados podem ser bons catalisadores frente a absorção de luz visível. Comparado com TiO₂ comum, que absorve principalmente luz UV em comprimentos de onda menores que 380 nm (abrangendo apenas 5% do espectro solar), devido a sua larga banda-gap (diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência) de 3,2 eV, o Fe₂O₃, com banda-gap de 2,2 eV, é um interessante material semicondutor do tipo-n e é um candidato apropriado para uso em fotodegradação sob condições de luz visível.⁶⁴ Diversas formas de óxidos de ferro (III) podem ser utilizadas para a degradação de poluentes orgânicos, como a hematita, maghemita e hidróxidos de ferro, e muitas vezes emprega-se a deposição de metais nobres sobre os óxidos de ferro visando evitar o rápido processo de recombinação do par de elétrons a superfície dos materiais. A seguir, apresentam-se alguns exemplos da utilização de óxido de ferro em fotocatalise.

Catalisadores compósitos de Fe_2O_3 e $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram utilizados para a fotodegradação de fenol obtendo-se alta eficiência de conversão (aproximadamente 93%), já catalisadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ apresentaram capacidade de decomposição de 95% de 4-clorofenol.^{84,85} Também, $\alpha\text{-FeOOH}$ puro ou formando compósitos com nióbia foram utilizados para oxidação de poluentes derivados do café (catecol e cafeína), apresentando até 95% e 85% de eficiência, respectivamente.⁸⁶ Também, hematita e magnetita suportadas em carvão de casca de coco foram eficientes na remoção de azul de metileno pelo processo de Fenton.⁸⁷

Os óxidos de ferro também podem ser utilizados para a redução de metais a uma forma menos tóxica ou até mesmo a sua forma elementar, na qual os metais podem ser facilmente recuperados por técnicas convencionais. Maghemita com diâmetro médio de 10 nm obtida pelo método da co-precipitação alcalina foi utilizada para a redução de cromo (IV) a cromo (III) (uma forma menos tóxica do metal) sob a ativação de luz solar, indicando um aumento de 90% da eficiência desse processo com a presença do catalisador.⁸⁸

A fotocatalise com óxidos semicondutores como a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ inicia-se pela absorção de um fóton, produzindo a transição de elétrons, como indicada na equação 1



na qual bc indica a banda de condução e bv a banda de valência. Consequentemente, após a radiação, as partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ podem agir tanto como doadoras quanto receptoras de elétrons para moléculas que estão presentes no meio aquoso. No caso, para a redução de metais pelo processo fotocatalítico, os íons metálicos são reduzidos para a forma metálica elementar pelos elétrons pela ação da luz.⁸⁸

Ainda como fotocatalisadores, os óxidos de ferro podem ser utilizados também para a inativação de vírus aquáticos. Filtros de areia impregnada com óxido de ferro foram utilizados para adsorção e fotoinativação de diferentes tipos de vírus e bactérias (bacteriófagos e *E. coli*), apresentando alta capacidade de adsorção e inativação dos vírus com a irradiação solar.⁸⁹ Outro estudo avaliou a adsorção e inativação do modelo viral MS2 em $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sob ação da luz solar e concluiu que os três primeiros são capazes de adsorver e inativar os vírus, enquanto o último realiza apenas o processo de adsorção.⁹⁰ Em relação a bactérias, Karnik *et al.*⁹¹ relatam mais de 99% de eficiência de remoção de *E. coli* utilizando membranas cerâmicas recobertas com nanopartículas de óxido de ferro. Também, filtros de tecidos recobertos com goetita, hematita e magnetita apresentaram elevada eficiência de remoção de *E. coli* e *S. Aureus* em comparação aos filtros de tecido não recobertos com os óxidos.⁹²

De uma forma geral, pode-se avaliar então que os óxidos de ferro nanoestruturados apresentam elevado potencial em seu uso como fotocatalisador da reação de degradação de poluentes e também para inativação/remoção de bactérias e vírus devido a sua alta eficácia e baixo custo de produção e facilidade nos processos de separação magnéticos.

Possíveis riscos ocasionados pelos óxidos de ferro nanoestruturados no meio ambiente

Apesar de os óxidos de ferro serem biocompatíveis e biodegradáveis, quando utilizados em dispositivos aplicados a fármacos ou à biomedicina, ainda há poucas informações que relatem possíveis intercorrências da presença desses materiais na água e meio ambiente. Reconhece-se que existem problemas potencialmente sérios sobre a destinação dos óxidos de ferro nanoestruturados e sua ação sobre a saúde humana. Atualmente, existem poucas informações

sobre as concentrações limites e as formas físico-químicas dos óxidos de ferro nanoestruturados no ambiente devido às limitações de métodos analíticos e de separação, embora alguns estudos já venham sendo realizados. No entanto estas informações são extremamente necessárias, e o desenvolvimento de metodologias capazes de quantificar o óxido de ferro nanoestruturado no ambiente seria um grande avanço.^{93, 94}

Primeiramente, é necessária a determinação da ecotoxicidade dos materiais nanoestruturados nos sistemas aquáticos e terrestres, assim como os principais meios de exposição. Muitos nanomateriais já se encontram em produção comercial, o que gerará a exposição direta do ser humano a esses produtos, seja por contato com a pele, inalação ou ingestão direta. As características diferenciadas de materiais nanoestruturados exigirá que novas estratégias de quantificação e testes sobre os possíveis prejuízos aos humanos sejam desenvolvidos, já que a avaliação de riscos é de importância fundamental na regulamentação do uso desses materiais.^{64,95}

Porém, vale destacar que a propriedade magnética dos óxidos de ferro os torna mais facilmente removíveis de sistemas aquáticos, o que é uma grande vantagem desse material quando comparado a outros materiais nanoestruturados não magnéticos.

CONCLUSÕES

A utilização de óxidos de ferro nanoestruturados na despoluição de águas residuais vem sendo profundamente estudada devido às vantagens que este material apresenta frente a outros materiais em escala nanométrica. Seu baixo custo, facilidade na separação (devido à propriedade ferromagnética), elevada área superficial, alta capacidade de adsorção de poluentes e eficiente ação como fotocatalisador nas reações de degradação de poluentes orgânicos e redução de poluentes metálicos, assim como na inativação de vírus em meios aquáticos, mostram o potencial do uso deste material para despoluição de água residuais. Este trabalho possibilitou o levantamento do estado da arte do estudo dos óxidos de ferro nanoestruturados nas aplicações anteriormente citadas e a realização de um estudo de revisão bibliográfica de base atualizada, obtendo-se material de pesquisa amplo e atualizado para posteriores pesquisas acadêmicas.

REFERÊNCIAS

- Li, X.; Zeng, G. M.; Huang, J. H.; Zhang, D.; Shi, L. J.; He, S. B.; *Desalination* **2011**, *276*, 136.
- Zeng, G. M.; Li, X.; Huang, J. H.; Zhang, C.; Zhou, C. F.; Niu, J.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 1304.
- Pang, Y.; Zeng, G. M.; Tang, L.; Zhang, Y.; Liu, Y. Y.; Lei, X. X.; *Desalination* **2011**, *281*, 278.
- Association, A. P. H.; *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 2012.
- Guimarães, J. R.; Maniero, M. G.; Araújo, R. N.; *J. Environ. Manage.* **2012**, *110*, 33.
- Zhang, Z.; O'Hara, I. M.; Kent, G. A.; Doherty, W. O. S.; *Ind. Crops Prod.* **2013**, *42*, 41.
- Hajdu, I.; Bodnár, M.; Csikós, Z.; Wei, S.; Daróczy, L.; Kovács, B.; Györi, Z.; Tamás, J.; Borbély, J.; *J. Membr. Sci.* **2012**, *409-410*, 44.
- Dastjerdi, R.; Montazer, M.; *Colloids Surf., B* **2010**, *79*, 5.
- Chen, L.; Huang, R.; Yin, S.; Luo, S.; Au, C.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *193-194*, 123.
- Nanotechnology in Water Treatment Applications*; Cloete, T. E.; Kwaadsteniet, M.; Botes, M.; López-Romero, M. S., eds; Caister Academic Press: Norfolk, 2010.
- Wang, S. F.; Tan, Y. M.; Zhao, D. M.; Liu, G. D.; *Biosens. Bioelectron.* **2008**, *23*, 1781.

12. Cornell, R. M.; Sshwertmann, U.; *The iron oxides: structures, properties, reactions, occurrences and uses*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
13. Ramya, S. I. S.; Mahadevan, C. K.; *Mater. Lett.* **2012**, *89*, 111.
14. Hasany, S. F.; Rehman, A.; Jose, R.; Ahmed, I.; *AIP Conf. Proc.* **2012**, *1502*, 298.
15. Weinstein, J. S.; Varallyay, C. G.; Dosa, E.; Gahramanov, S.; Hamilton, B.; Rooney, W. D.; Muldoon, L. L.; Neuwelt, E. A.; *J. Cereb. Blood Flow Metab.* **2010**, *30*, 15.
16. Burrows, N. D.; Hale, C. R. H.; Penn, R. L.; *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4787.
17. Gheisari, M.; Mozafari, M.; Niyafar, M.; Amighian, J.; Soleimani, R.; *J. Supercond. Novel Magn.* **2013**, *26*, 237.
18. Urtizberea, A.; Luis, F.; Millan, A.; Natividad, E.; Palacio, F.; Kampert, E.; Zeitler, U.; *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 214426.
19. König, U.; Pöllmann, H.; Angélica, R. S.; *REM, Rev. Esc. Minas* **2002**, *55*, 111.
20. Jacob, J.; Khadar, M. A.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 614.
21. Raming, T. P.; Winnubst, A. J. A.; van Kats, C. M.; Philipse, A. P.; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *249*, 346.
22. Cao, R. B.; Chen, X. Q.; Shen, W. H.; Long, Z.; *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 3298.
23. Colombo, C.; Palumbo, G.; Ceglie, A.; Angelico, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *374*, 118.
24. Yan, G. Q.; Guan, J. G.; Zhu, W. H.; Wang, W.; *J. Wuhan Univ. Technol.* **2010**, *25*, 32.
25. Dronskowski, R.; *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 27.
26. Mahmoudi, M.; Sant, S.; Wang, B.; Laurent, S.; Sen, T.; *Adv. Drug Delivery Rev.* **2011**, *63*, 24.
27. Thunemann, A. F.; Kegel, J.; Polte, J.; Emmerling, F.; *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 5905.
28. Tsuzuki, T.; Schäffel, F.; Muroi, M.; McCormick, P. G.; *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 5420.
29. Drofenik, M.; Ferk, G.; Kristl, M.; Makovec, D.; *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 439.
30. David, B.; Pizurova, N.; Schneeweiss, O.; Santava, E.; Kudrle, V.; Jasek, O.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 9277.
31. Itoh, H.; Sugimoto, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *265*, 283.
32. Liu, X. M.; Fu, S. Y.; Xiao, H. M.; *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1554.
33. Roy, A.; Bhattacharya, J.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *211*, 493.
34. Asuha, S.; Zhao, Y. M.; Zhao, S.; Deligeer, W.; *Solid State Sci.* **2012**, *14*, 833.
35. Jiang, W.; Pelaez, M.; Dionysiou, D. D.; Entezari, M. H.; Tsoutsou, D.; O'Shea, K.; *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 527.
36. Šutka, A.; Lagzdina, S.; Juhneva, I.; Jakovlevs, D.; Maiorov, M.; *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 11437.
37. Sato, J.; Kobayashi, M.; Kato, H.; Miyazaki, T.; Kakihana, M.; *Journal of Asian Ceramic Societies* **2014**, *2*, 258.
38. Zhang, X.; Wan, J.; Chen, K.; Wang, S.; *J. Cryst. Growth* **2013**, *372*, 170.
39. Ahmed, M. A.; Ali, S. M.; El-Dek, S. I.; Galal, A.; *Mater. Sci. Eng., B* **2013**, *178*, 744.
40. Safiur Rahman, M.; Whalen, M.; Gagnon, G. A.; *Chem. Eng. J.* **2013**, *234*, 149.
41. Gupta, R. K.; Ghosh, K.; Dong, L.; Kahol, P. K.; *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 225.
42. Drogenik, M.; Ferk, G.; Kristl, M.; Makovec, D.; *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 439.
43. Marchegiani, G.; Imperatori, P.; Mari, A.; Pilloni, L.; Chiolerio, A.; Allia, P.; Tiberto, P.; Suber, L.; *Ultrason. Sonochem.* **2012**, *19*, 877.
44. Fernandes, M. T. C.; Kawachi, E. Y.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1242.
45. Dias, A. M. G. C.; Hussain, A.; Marcos, A. S.; Roque, A. C. A.; *Biotechnol. Adv.* **2011**, *29*, 142.
46. Hassanjani, R. A.; Vaezi, M. R.; Shokuhfar, A. Z. R.; *Particuology* **2011**, *9*, 95.
47. Matei, E.; Predescu, A.; Vasile, E.; Predescu, A.; *J. Phys.: Conf. Ser.* **2011**, *304*, 012022.
48. Teixeira, A. P. C.; Tristão, J. C.; Araujo, M. H.; Oliveira, L. C.; Moura, F. C.; Ardisson, J. D.; Amorim, C. C.; Lago, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 1579.
49. Oller, I.; Malato, S.; Sánchez-Pérez, J. A.; *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 4141.
50. Borghi, C. C.; Fabbri, M.; Fiorini, M.; Mancini, M.; Ribani, P. L.; *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *83*, 180.
51. Fan, F. L.; Qin, Z.; Bai, J.; Rong, W. D.; Fan, F. Y.; Tian, W.; *J. Environ. Radioact.* **2012**, *106*, 40.
52. Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177*, 70.
53. Afkhami, A.; Moosavi, R.; *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 398.
54. Gonçalves, M.; Castro, C. S. d.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1723.
55. Castro, C. S.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1561.
56. Tuutijärvi, T.; Lub, J.; Sillanpää, M.; Chenb, G.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 1415.
57. Zhao, D.; Wang, X.; Yang, S.; Guo, Z.; Sheng, G.; *J. Environ. Radioact.* **2012**, *103*, 20.
58. Hua, M.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q.; *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211-212*, 317.
59. Khosravi, M.; Azizian, S.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20*, 2561.
60. Marczewski, A. W.; *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 5145.
61. Azizian, S.; Fallah, R. N.; *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 5153.
62. Haerifar, M.; Azizian, S.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13111.
63. Hu, J.; Shao, D.; Chen, C.; Sheng, G.; Ren, X.; Wang, X.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 463.
64. Xu, P.; Zeng, G. M.; Huang, D. L.; Feng, C. L.; Hu, S.; Zhao, M. H.; Lai, C.; Wei, Z.; Huang, C.; Xiea, G. X.; Liu, Z. F.; *Sci. Total Environ.* **2012**, *424*, 1.
65. Rais, A.; Rajeev, K.; Shaziya, H.; *Arab. J. Chem.* **2012**, *5*, 353.
66. Liang, C.; Shaoming, Y.; Liu, B.; Zuo, L.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, *292*, 1181.
67. Enise, A.; Serkan, E.; Mustafa, Y.; *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2012**, *73*, 449.
68. Veličković, Z.; Vuković, G. D.; Marinković, A. D.; Moldovan, M.; Perić-Grujić, A. A.; Uskoković, P. S.; Ristić, M. D.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *181-182*, 174.
69. Xie, Y.; Qian, D.; Wu, D.; Ma, X.; *Chem. Eng. J.* **2011**, *168*, 959.
70. Idris, A.; Ismail, N. S. M.; Hassan, N.; Misran, E.; Ngomsik, A.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, *18*, 1582.
71. Toledo, T. V.; Bellato, C. R.; Pessoa, K. D.; Fontes, M. P. F.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 419.
72. Toledo, T. V.; Bellato, C. R.; do Rosário, R. H.; Marques Neto, J. de O.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 561.
73. Brar, S. K.; Verma, M.; Tyagi, R. D.; Surampalli, R. Y.; *Waste Manage.* **2010**, *30*, 504.
74. Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C.; *Water Res.* **2010**, *44*, 2997.
75. Fatta-Kassinos, D.; Vasquez, M. I.; Kümmerer, K.; *Chemosphere* **2011**, *85*, 693.
76. Gupta, V. K.; Jain, R.; Mittal, A.; Saleh, T. A.; Nayak, A.; Agarwal, S.; Sikarwar, S.; *Mater. Sci. Eng., C* **2012**, *32*, 12.
77. Altin, I.; Polat, İ.; Bacaksız, E.; Sökmen, M.; *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 4861.
78. Song, H.; Dai, M.; Guo, Y.-T.; Zhang, Y.-J.; *Fuel Process. Technol.* **2012**, *96*, 228.

79. Cong, Y.; Li, Z.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Xu, Q.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *191*, 356.
80. Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 123.
81. Lianos, P.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *185*, 575.
82. Uyguner-Demirel, C. S.; Bekbolet, M.; *Chemosphere* **2011**, *84*, 1009.
83. Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M. A.; *Desalination* **2010**, *261*, 3.
84. Liu, W.-J.; Zeng, F.-X.; Jiang, H.; Zhang, X.-S.; Li, W.-W.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *180*, 9.
85. Smith, Y. R.; Raj, K. J. A.; Subramanian, V. R.; Viswanathan, B.; *Colloids Surf., A* **2010**, *367*, 140.
86. Gonçalves, M.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A.; da Rocha, C. L.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1636.
87. Lima, S. B.; Borges, S. M. S.; Rangel, M. do C.; Marchetti, S. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, *24*, 344.
88. Idris, A.; Hassan, N.; Ismail, N. S. M.; Misran, E.; Yusof, N. M.; Ngomsik, A.-F.; Bee, A.; *Water Res.* **2010**, *44*, 1683.
89. Pecson, B. M.; Decrey, L.; Kohn, T.; *Water Res.* **2012**, *46*, 1763.
90. Nieto-Juarez, J. I.; Kohn, T.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 1596.
91. Karnik, B. S.; Davies, S. H.; Baumann, M. J.; Masten, S. J.; *Ozone: Sci. Eng.* **2007**, *29*, 75.
92. Twardowska, I.; Allen, H. E.; Häggblom, M. M.; Stefaniak, S.; *Viable Methods of Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*; Springer, 2007.
93. García, A.; Espinosa, R.; Delgado, L.; Casals, E.; González, E.; Puentes, V.; Barata, C.; Font, X.; Sánchez, A.; *Desalination* **2011**, *269*, 136.
94. Hwang, S.; Martinez, D.; Perez, P.; Rinaldi, C.; *Environ. Pollut.* **2011**, *159*, 3411.
95. Peralta-Videa, J. R.; Zhao, L.; Lopez-Moreno, M. L.; de la Rosa, G.; Hong, J.; Gardea-Torresdey, J. L.; *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 1.