

# AVALIAÇÃO DAS INTERAÇÕES DAS NANOPARTICULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM SOLOS DE ATERRO CONTROLADO CONTAMINADOS POR ÓXIDO DE COBRE

Elizabeth Mendes de Oliveira <sup>1,2</sup>

José Adilson de Castro <sup>1,3</sup>

Leonardo Martins da Silva <sup>1</sup>

Fabiano Alves de Oliveira <sup>4,2</sup>

Darlene Souza da Silva Almeida <sup>1,2</sup>

## Resumo

Os materiais nanoparticulados representam uma nova classe de contaminantes produzidas pelo homem e estão cada vez mais presentes nos ambientes naturais proveniente da sua produção em larga escala e o seu crescimento acelerado nas diversas aplicações de engenharia. Diante dessa realidade, pesquisas estão sendo desenvolvidas, em particular, relativas aos fenômenos físicos e químicos que ocorrem em solos e águas quando submetidos à disposição destes resíduos. O objetivo deste trabalho é simular o processo de lixiviação de solos impregnados com nanopartículas de óxido cobre, em suspensões aquosas de nanopartículas de  $TiO_2$ , com o intuito de estudar tais fenômenos e associá-los ao transporte desses nanomateriais e ao seu impacto no meio ambiente, possibilitando desta forma, que a produção e o uso de nanomateriais nocivos possam ser melhor controlados, evitando possíveis efeitos adversos à saúde humana e os custosos processos de remediação. Foram simulados condições de contaminação e retenção em camadas de proteção de aterros sanitários controlados. Os resultados obtidos nos ensaios de coluna demonstraram que as suspensões das nanopartículas de  $TiO_2$  ( $TiO_2$ -NPs) desempenharam o papel principal na estabilização das nanopartículas de  $CuO$  ( $CuO$ -NPs) na suspensão desencadeando o carreamento dos diversos nanoparticulados no lixiviado diminuindo a eficiência de retenção das camadas de solos.

**Palavras-chave:** Suspensões; Nanopartículas de  $TiO_2$ ; Nanopartículas de  $CuO$ ; Colunas de Solo; Nanosight.

## INTERACTION EVALUATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES IN CONTROLLED LANDFILLS SOILS CONTAMINATED WITH COPPER OXIDE

## Abstract

Engineered nanoparticles represent a new class of man-made contaminants which are increasingly present in natural environments considering their large-scale production with accelerated growth in various engineering applications. This has driven several researches to study the interactions phenomena with the environment; in particular, the physical and chemical phenomena that occur in soils and waters exposed to waste disposal landfills. The general objective of this work is to simulate the leaching and interactions processes of impregnated soils with copper oxide nanoparticles in aqueous suspensions of  $TiO_2$  nanoparticles. Thus, in this study are addressed such phenomena and associate them with the transport of these nanomaterials and their impact on the environment. Column experiments were carried out in order to simulate the landfill layers used as protection barriers. These methodology helps to understand the impact of the production and controlled disposal of harmful nanomaterials, avoiding possible adverse effects on human health and costly remediation processes. The results obtained in the leaching column experiments demonstrated that the suspensions of  $TiO_2$  nanoparticles ( $TiO_2$ -NPs) played the major role on the stabilization of the  $CuO$  nanoparticles ( $CuO$ -NPs) suspensions leading to diversified leaching nanoparticles to the suspensions, decreasing the efficiency of soil layers retention.

**Keywords:** Suspensions; Nanoparticles of  $TiO_2$ ; Nanoparticles of  $CuO$ ; Landfills soil; Nanosight.

<sup>1</sup>Universidade Federal Fluminense – UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil. E-mail: [beth.mendes.oliveira@gmail.com](mailto:beth.mendes.oliveira@gmail.com)

<sup>2</sup>Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca – CEFET, Valença, RJ, Brasil.

<sup>3</sup>Tohoku University, Sendai, Miyagi, Tohoku, Japão.

<sup>4</sup>Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRJ, Seropédica, RJ, Brasil.



## I INTRODUÇÃO

Na última década, os nanomateriais (NMs) tem desempenhado um papel fundamental na indústria, com diversas aplicabilidades nas diversas áreas tecnológicas, provenientes de suas propriedades únicas; reduzido tamanho e grande área superficial, o que estimulou a sua aplicação numa ampla gama de produtos e processos. Em 2015, O PEN (Project on Emerging Nanotechnologies) divulgou que o dióxido de titânio é um dos nanomateriais mais produzidos em escala industrial, devido a suas propriedades elétricas, óticas e estruturais, que podem ser modificadas com relativa facilidade, bem como a sua alta estabilidade sobre condições adversas de temperatura, umidade e pH [1-3]. Das diversas aplicações das nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ -NPs) destacam-se: a nanoengenharia de partículas de titânio para painéis solares e tintas; descontaminação da água de poluentes orgânicos; a aplicação de nanotubos de carbono em pneus; esterilização de utensílios hospitalares [4,5]; a aplicação de nanofibras de carbono como protetores de tecidos; desenvolvimento de implantes e de superfícies para a engenharia de tecidos biológicos [6].

No entanto deve-se observar que sua produção em larga escala gera possíveis danos ao meio ambiente e aos seres humanos, tornando dessa forma de extrema importância o conhecimento do destino e transporte desses materiais em decorrência da disposição de resíduos de diferentes origens, de modo a identificar as possíveis rotas de exposição, os fenômenos físicos e químicos que ocorrem especialmente em solos e águas durante a exposição com outros materiais nocivos, visto que os efeitos quânticos que são normalmente negligenciados na escala macro não poderão ser negligenciados em escala nano [7]. O óxido de cobre é um nanomaterial onipresente em solos, visto que é amplamente emitido pelas indústrias e este possui um efeito catalisador em diferentes sistemas [8,9].

Sob essa abordagem, essa pesquisa realizou ensaios experimentais de lixiviação em colunas de PVC (Policloreto de Vinila) com solos coletados do aterro controlado de Volta Redonda-RJ com o objetivo de simular possíveis contaminações de solo por nanopartículas de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ -NPs), utilizando como quantitativo de contaminação

o correspondente a duas vezes o valor de intervenção para um cenário de exposição industrial [10].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram realizados ensaios de estabilidade, a fim de obter o ponto de saturação das suspensões em estudo, como descritas na Tabela 1. As suspensões foram expostas a uma agitação vigorosa de 250 rpm pelo período de 24 horas e mantidas em repouso por 10 dias. As soluções propostas foram testadas em concentrações variadas, visto que as dispersões coloidais são sistemas termodinamicamente instáveis, e dependendo da interação entre essas nanopartículas, as mesmas podem se agregar ou precipitar. Desse modo, esse ensaio tem o intuito de obter a estabilidade coloidal dessas soluções a fim de definir com precisão o estado de saturação.

Dando continuidade aos experimentos, foram realizados ensaios de coluna. O ensaio de coluna consiste em simular as condições de fluxo no meio poroso e obter o perfil de concentração do contaminante e seus subprodutos ao longo da coluna. Para esta finalidade, utilizou tubos de PVC com 20 cm de altura e 5 cm de diâmetro. A parte inferior do tubo foi equipada com um papel filtro apoiada por uma malha fina (para evitar a passagem do solo). Os solos utilizados foram coletados no aterro controlado de Volta Redonda-RJ, suas propriedades estão descritas na Tabela 2 e utilizou-se nos experimentos solos puros e solos submetidos a contaminação artificial  $\text{CuO}$ -NPs de acordo com o protocolo [9].

O preenchimento da coluna de PVC foi realizado de forma manual atingindo a altura de 10 cm da extensão da coluna. Em seguida, as colunas de solo foram umedecidas com água ultra-pura por ação capilar. A esquematização da coluna e sua representação em loco estão representadas na Figura 1 [7].

As suspensões de nanopartículas  $\text{TiO}_2$  foram preparadas tomando como referencial empírico os dados experimentais [11,12]. Utilizou-se  $\text{TiO}_2$  (2mg) com as respectivas especificações: dimensão de 25 nm e uma pureza da fase cristalina anatásio de 99,7% fornecidas pela

**Tabela 1.** Teste de estabilidade para determinar a saturação

Solução	Quantitativo da solução	Características da $\text{TiO}_2$ -NPs
Água ultra pura + $\text{TiO}_2$	Água ultra pura (1 Litro) + $\text{TiO}_2$ (250 mg)	$\text{TiO}_2$
	Água ultra pura (1 Litro) + $\text{TiO}_2$ (500 mg)	Tamanho médio da partícula: 35 nm
	Água ultra pura (1 Litro) + $\text{TiO}_2$ (750 mg)	Área de superfície: 30 m <sup>2</sup> /g
	Água ultra pura (1 Litro) + $\text{TiO}_2$ (1 g)	Pureza: 99%
	Água ultra pura (1 Litro) + $\text{TiO}_2$ (1,5 g)	Densidade Aparente: ~0,40 g/cm <sup>3</sup>
	Água ultra pura (1 Litro) + $\text{TiO}_2$ (2 g)	Densidade Verdadeira: 3,94g/cm <sup>3</sup>
	Água ultra pura (1 Litro) + $\text{TiO}_2$ (4 g)	Morfologia: Esférica
	Água ultra pura (1 Litro) + $\text{TiO}_2$ (4 g)	Cor: Branca
	Água ultra pura (1 Litro) + $\text{TiO}_2$ (6 g)	Fornecedor: Sigma-Aldrich
	Água ultra pura (1 Litro) + $\text{TiO}_2$ (8 g)	

Sigma-Aldrich, com a adição de água ultra-pura (1 litro). Em seguida, as suspensões foram distribuídas em frascos de erlenmeyer, mantidas em agitação vigorosa como apresentado na metodologia empregada no teste de estabilidade.

A suspensão sobrenadante foi coletada por meio de uma pipeta para então dar início ao ensaio de coluna. Apenas as suspensões que não sofreram decantação foram utilizadas nos ensaios de coluna. A Figura 2 ilustra a operacionalização da preparação das suspensões aquosas.

### 3 RESULTADOS

Os resultados preliminares determinaram o ponto de saturação das suspensões em estudo, como dispostas na Tabela 1. As Tabelas 3 e 4 mostra as concentrações de equilíbrio obtidas conforme se aumentou a concentração inicial. Pode-se observar que a partir de 2 g.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>-NPs não

Tabela 2. Propriedades do solo

Parâmetros	Unidade	Resultados
<b>Tipo de solo e aspecto</b>	---	Solo Granulado/Arenoso
<b>pH</b>	---	8,9
<b>CEC</b>	cmol.kg <sup>-1</sup>	2,5
<b>Carbono orgânico dissolvido</b>	g.kg <sup>-1</sup>	0,1
<b>Força Iônica</b>	mM	0,8
<b>Potencial zeta</b>	mV	-15,9
<b>Percentual de matéria orgânica</b>	g.kg <sup>-1</sup>	23,1
<b>Umidade em 105 ° C</b>	%	9,6
<b>Total titânio</b>	mg.kg <sup>-1</sup>	965,8
<b>Total zinco</b>	mg.kg <sup>-1</sup>	55,7
<b>Total de chumbo</b>	mg.kg <sup>-1</sup>	26,7
<b>Total cádmio</b>	mg.kg <sup>-1</sup>	0,2
<b>Total de cromo</b>	mg.kg <sup>-1</sup>	40,9
<b>Total de cobre</b>	mg.kg <sup>-1</sup>	16,2
<b>Total de manganês</b>	mg.kg <sup>-1</sup>	403,6

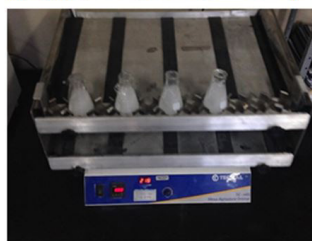


Figura 1. Representação da Coluna PVC; a) esquematização da coluna; b) representação em loco.

a) Preparação das suspensões



b) Agitação Vigorosa por 24 h ( 250 rpm)



c) Repouso da suspensão por 10 dias



d) Coleta das suspensões sobrenadantes



Figura 2. Operacionalização da preparação das suspensões.

**Tabela 3.** Propriedades da Suspensão (Antes de passar pela coluna)

Parâmetros	Unidade	Resultados
pH	---	4,9
CEC	cmol.kg <sup>-1</sup>	65,8
Força Iônica	mM	0,83
Potencial zeta	mV	-22,2
Total dióxido de titânio	mg.kg <sup>-1</sup>	32,7

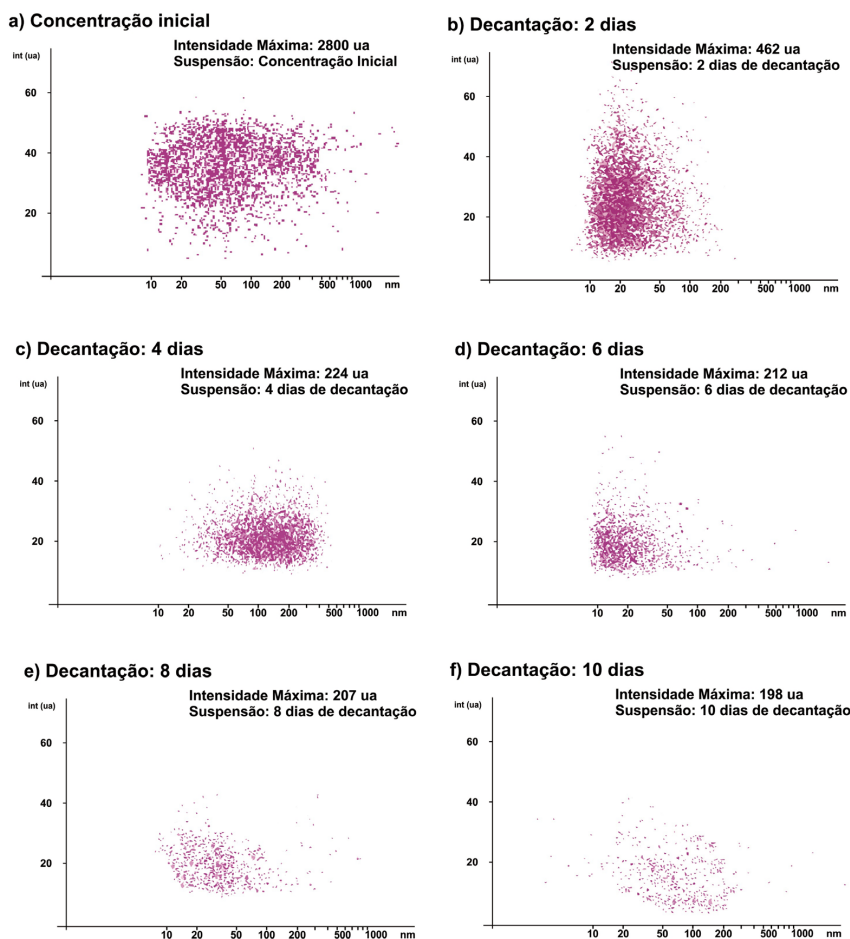
**Tabela 4.** Concentrações de nanopartículas em equilíbrio na solução coloidal

Concentração inicial (g.L <sup>-1</sup> )	Concentração em equilíbrio (g.L <sup>-1</sup> )
0,25	8,82
0,50	10,63
0,75	14,176
1,00	17,72
1,50	23,62
2,00	31,50
4,00	31,40
6,00	31,60
8,00	31,50

se alterou significativamente a concentração de equilíbrio, sendo este valor adotado para os experimentos de coluna.

Após a determinação da concentração a ser utilizada nos ensaios, realizou a preparação da suspensão, deixando a suspensão em repouso por 10 dias. A Figura 3 mostra o fenômeno de decantação (0, 2, 4, 6, 8, 10 dias) durante o processo de estabilização da suspensão, por meio do visualizador de imagens Nanosight NTA 2.3. Como pode ser observado, as TiO<sub>2</sub>-NPs perdem em torno de 98% de sua concentração inicial (32,7439 mg.L<sup>-1</sup>). No entanto, a sua estabilidade associada ao seu elevado potencial zeta (-22,2 mV) mostra que mesmo em proporções pequenas as suspensões de TiO<sub>2</sub>-NPs desempenham papel importante na estabilização de outros nanoparticulados. A Figura 4 mostra esse comportamento através do processo de percolação.

O perfil de concentração com solos descontaminados por CuO-NPs apresentado na Figura 4 mostra que o processo de aglomeração ocorre essencialmente quando a solução passa pela coluna de solo e por conseguinte, a concentração de TiO<sub>2</sub> diminui, indicando que as partículas do solo capturam as nanopartículas e estes funcionam como uma barreira efetiva para a contaminação do lixiviado. Os resultados obtidos neste estudo permitem o dimensionamento adequado da

**Figura 3.** Concentração de nanopartículas ao longo do período de estabilização.

camada de solo visando minimizar o efeito de nanopartículas perigosas no meio ambiente e garantir a contenção em aterros sanitários municipais.

Contrariamente, os resultados obtidos para o perfil com solos contaminados demonstraram que as  $TiO_2$ -Nps desempenham o papel principal na estabilização das nanopartículas de  $CuO$ -NPs dentro das suspensões naturais e, portanto, diminuiram a eficácia das camadas de solo de proteção do aterro sanitário, promovendo o carreamento dos nanoparticulados no lixiviado, visto que a concentração de  $TiO_2$ -NPs teve um aumento significativo, bem como tamanho dos seus aglomerados. Essas mudanças estão intrinsicamente ligadas a elevada CE (condutividade elétrica) na suspensão bem como o aumento da força iônica, proveniente da presença das  $CuO$ -NPs. A Tabela 5 confirma essa hipótese.

A Tabela 6 ilustra um aumento significativo de 41,81% na concentração de  $TiO_2$ -NPs no lixiviado coletado nos solos impregnados por óxido de cobre, tomando como referencial de cálculo, o lixiviado obtido em solos puros. Esse crescimento está associado às propriedades suportadas pelas  $CuO$ -NPs através do semicondutor  $TiO_2$ -NPs, visto que os diferentes ciclos de oxidação-redução determinam a estabilidade das fases metálicas responsáveis pelo comportamento catalítico do composto binário  $TiO_2/CuO$ .

Foram observados, que outros nanomateriais nocivos presentes nos solos em estudo, também sofreram alterações em suas concentrações. A Tabela 7 mostra um aumento significativo no quantitativo da concentração desses nanomateriais.

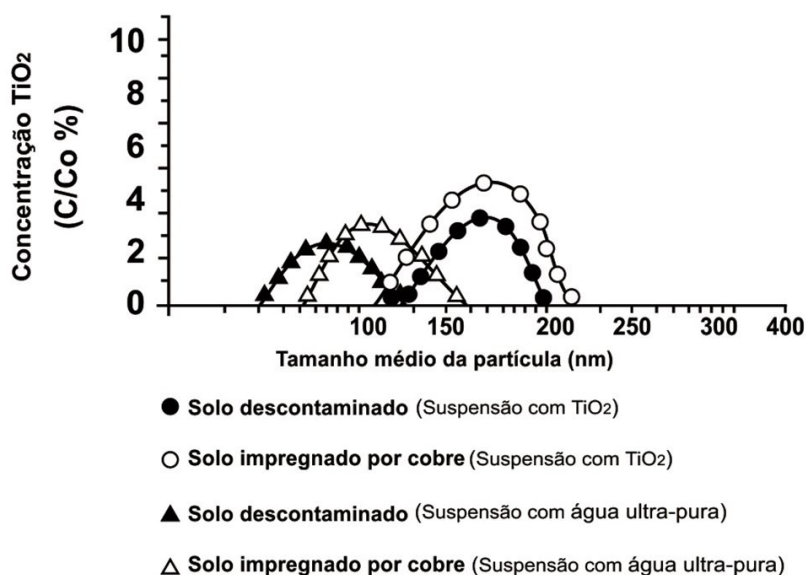


Figura 4. Concentração de  $TiO_2$ -NPs ao longo do processo de percolação.

Tabela 5. Propriedades da suspensão (após passar pela coluna)

Parâmetros	Unidade	Solos descontaminados	Solos Contaminados $CuO$ -NPs
pH	---	7,10	9,10
CE	$cmol.kg^{-1}$	67,30	78,50
Força Iônica	mM	1,43	1,69
Potencial zeta	mV	-38,20	-43,20

Tabela 6. Concentração de  $TiO_2$  antes e após passar pela coluna de PVC

Concentração de $TiO_2$ ( $mg.L^{-1}$ )	Suspensão Aquosa (Água ultra-pura e $TiO_2$ -NPs)	
	Solo Puro	Solo Impregnado com $CuO$ -NPs
Entrada da coluna	32,7439	32,7439
Saída da coluna	0,8746	1,2403
(valor médio de 10 amostras)		
Presente Inicialmente no Solo	965,8200	
Retido no Solo após Percolação	966,6946	967,0603



**Tabela 7.** Concentração de nanoparticulados nocivos após passar pela coluna de PVC

Concentração de nanoparticulados nocivos após passar pela coluna PVC		
Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Solo Puro	Solo com CuO-NPs
Total zinco	1,11460	1,13986
Total de chumbo	1,07080	1,10292
Total estanho	0,17125	0,17635
Total de cromo	1,12580	1,15395
Total de cádmio	0,00374	0,00380
Total de manganês	24,85600	25,35310

#### 4 CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram a influência das suspensões de TiO<sub>2</sub>-NPs no processo de percolação e interações com solo da camada protetiva de aterros sanitários utilizando-se de simulações em ensaios de coluna. Particularmente, foram observadas que as TiO<sub>2</sub>-NPs quando em presença de CuO-NPs interagem mutuamente fortemente e diminui consideravelmente a eficiência da camada protetiva do solo de aterro. Demonstrou-se ainda

que outros nanoparticulas tais como: zinco, chumbo, cromo, cádmio e manganês podem ser carreados durante o processo de lixiviação nas presenças de TiO<sub>2</sub>-NPs e CuO-NPs simultaneamente.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem às agências de fomento CAPES, CNPq e Faperj.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Tolaymat T, El Badawy Amro, Genaidy Ash, Abdelraheem W, Sequeira R. Analysis of metallic and metal oxide nanomaterial environmental emissions. *Journal of Cleaner Production*. 2017;143:401-412.
- 2 Schierbaum KD, Kirner UK, Geiger JF, Gopel W. Schottky-barrier and conductivity gas sensors based upon Pd/SnO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators. B, Chemical*. 1991;4:87-94.
- 3 Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*. 2007;107:2891-2959.
- 4 Mills A, Hill G, Bhopal S, Parkin IP, O'neil SA, Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*. 2003;160:185-194.
- 5 Maness PC, Smolinski S, Jacoby WA, Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: toward an understanding of its killing mechanism. *Applied Environmental Science Microbiology*. 1999;65:4094-4098.
- 6 Filip P, Lausmaa J, Musialek J, Mazanec K. Structure and surface of TiNi human implants. *Biomaterials*. 2001;22:2131-2138.
- 7 Oliveira EM, Castro JA, Leao I. Study of the interaction of copper nanoparticles with titanium in landfill soils layers. *Materials Science Forum*. 2016;869:778-783.
- 8 Oliveira EM, Nogueira DA, Lopes LCR, Feiteira JFS, Castro JA. Analysis of percolation of the stabilized suspensions of TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles in soil columns simulating landfill layers. *Journal of Mechanics Engineering and Automation*. 2016;6:47-52.
- 9 Shutilov A, Zenkovets G, Tsybulya S, Gavrilov V, Kryukova G. Effect of the microstructure of the supported catalysts CuO/TiO<sub>2</sub> and CuO/(CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) on their catalytic properties in carbon monoxide oxidation. *Kinetics and Catalysis*. 2012;53:409-418.
- 10 Dousset S, Jacobson AR, Dessogne J, Guichard N, Baveye PC, Andreux F. Facilitated transport of Diuron and Glyphosate in high copper vineyard soils. *Environmental Science & Technology*. 2007;41:8056-8061.
- 11 Fang J, Shan XQ, We NB, Lin JM, Owens G. Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environmental Pollution*. 2009;4:1101-1109.
- 12 Peng C, Zhang W, Gao H, Li Y, Tong X, Li K, et al. Nanomaterials. Behavior and Potential Impacts of Metal-Based Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments. 2017;7:1-33.

Recebido em: 6 Abr. 2017

Aceito em: 14 Set. 2017