

## SUMÁRIO DO SEMINÁRIO

---

### Nanopartículas (Metálicas) e o Tratamento da Água

---

Maria Margarida da Cruz Godinho Ribau Teixeira

Sumário pormenorizado do seminário ou lição a que se refere a alínea c) do artigo 5º, nos termos do artigo 8º, nº 2, alínea c) do Decreto-Lei nº 239/2007, de 19 de junho, apresentado à Universidade do Algarve no âmbito de Provas de Agregação.

Janeiro de 2023



## Índice

### Preâmbulo

1	Enquadramento e Objectivos.....	1
2	Introdução.....	3
2.1	Definição e Classificação .....	3
2.2	Algumas propriedades importantes no tratamento de água .....	5
3	Nanopartículas no tratamento de água .....	7
3.1	Adsorção.....	7
3.2	Fotocatálise .....	8
3.3	Filtração por Membranas.....	10
3.4	Desinfeção.....	11
3.5	Exemplos de nanometais e óxidos de nanometal no tratamento da água .....	13
4	Tratamento de água e remoção de nanometais e óxidos de nanometal .....	16
4.1	Tratamento de águas residuais .....	17
4.2	Tratamento de águas para consumo humano .....	20
4.2.1	<i>Coagulação, Flocculação e Sedimentação</i> .....	20
4.2.2	<i>Filtração por Areia e Carvão Ativado</i> .....	22
4.2.3	<i>Filtração por Membranas</i> .....	23
5	Conclusões e Perspetivas futuras.....	25
	Referências Bibliográficas .....	27

## **Preâmbulo**

O sumário aqui apresentado refere-se ao conteúdo do seminário intitulado “Nanopartículas (metálicas) e o Tratamento de Água” apresentado no âmbito de Provas Públicas de Agregação na Universidade do Algarve segundo o Decreto-Lei (DL) nº 239/2007, de 19 de junho. O artigo 5º, alínea c), do referido DL explicita que as provas de agregação são constituídas “por um seminário ou lição sobre um tema dentro do âmbito do ramo do conhecimento ou especialidade em que são prestadas as provas, e sua discussão”.

O seminário que se apresenta pode inserir-se no contexto de unidades curriculares de mestrado em engenharia, designadamente nas áreas de tratamento de águas e águas residuais. A sua exposição oral não deverá exceder o tempo máximo de uma hora.

## 1 Enquadramento e Objectivos

A disponibilidade de água em quantidade e qualidade é, sem dúvida, um dos grandes desafios que a humanidade enfrenta e irá enfrentar num futuro próximo. Atualmente, mais de 2 mil milhões de pessoas residem em países com elevado *stress* hídrico (UN, 2022) e aproximadamente 2,2 mil milhões de pessoas têm pouco ou nenhum acesso a fontes de água não poluídas e com qualidade para as suas necessidades diárias (WHO/UNICEF, 2019). Todos os anos são perdidas milhares de vidas, devido a doenças transmitidas pela água, como a cólera, hepatite A, disenteria e febre tifoide (WHO, 2022). Acresce que a água é também essencial a ecossistemas saudáveis e estes fornecem, purificam e protegem os recursos de água doce, mas há fortes evidências do declínio de certos ecossistemas e perda da sua biodiversidade (Costanza et al., 2017; van Goethem & van Zanden, 2021).

Nas águas pode encontrar-se uma variedade de poluentes (inorgânicos, orgânicos, microrganismos, radionuclídeos) e há uma série de tecnologias de tratamentos das águas<sup>1</sup> disponíveis (processos físicos, químicos e biológicos). No entanto, essas tecnologias podem ser caras e são muitas vezes ineficazes contra alguns dos contaminantes emergentes, como por exemplo fármacos e produtos de higiene pessoal, compostos retardadores de chama, tensoativos, plastificantes e aditivos industriais, nanopartículas, entre outros (Morin-Crini et al., 2022).

Desta forma, urge melhorar a gestão da água a vários níveis, incluindo através da aplicação de tratamentos de água mais eficientes que permitam não só melhorar a qualidade da água como (re)utilizar fontes de água não convencionais (água residual tratada) com segurança e que aumentem a quantidade de água disponível para determinados usos. Um dos principais desafios do tratamento de água é desenvolver uma abordagem tecnológica abrangente que possa facilitar o tratamento da água com elevado custo-benefício, sustentável e eficiente para lidar com os problemas de escassez e qualidade da água.

A nanotecnologia tem vindo a ganhar relevância no tratamento de águas já que oferece uma gama de soluções promissoras para superar muitos dos referidos desafios do tratamento de águas (Khodakarami & Bagheri, 2021; Nagar & Pradeep, 2020). As nanopartículas (NP) têm uma

---

<sup>1</sup> Neste documento considera-se água para o conjunto das águas que poderão servir para consumo humano (superficiais e subterrâneas) e das águas residuais, a não ser que devidamente explicitado.

elevada área superficial relativamente ao seu volume, alta seletividade, sensibilidade e reatividade, para além de algumas NP terem ainda elevada condutância e estabilidade química. Desta forma, novos materiais, como o grafeno, nanotubos de carbono e nanopartículas metálicas, têm sido desenvolvidos com demonstradas melhorias no tratamento de águas e diversas aplicações (Aguilar-Pérez et al., 2021; Khan et al., 2022; Khodakarami & Bagheri, 2021; Kumar et al., 2022).

Estas propriedades das NP e o aumento descontrolado de diversos produtos de uso diário e industrial (<https://product.statnano.com/>), tornam-nas, também, poluentes das águas. Há já evidências de NP em águas superficiais, algumas das quais que servem para consumo humano (Morin-Crini et al., 2021; Peters et al., 2018; Sousa & Ribau Teixeira, 2020b; Wu et al., 2020). A existência de NP em águas doces e águas para consumo humano coloca a questão dos efeitos no ambiente e saúde humana (Bebianno et al., 2022; Parsai & Kumar, 2020; Tiede et al., 2016). Há, portanto, necessidade de garantir que as NP são removidas antes de voltarem a entrar no ciclo da água e, desta forma, minimizar a sua entrada no ambiente natural.

Desta forma, este seminário pretende discutir esta dicotomia na utilização de NP: por um lado as NP têm-se revelado promissoras no tratamento das águas, o que parece ser uma oportunidade, mas por outro, ao introduzir-se NP na água nos diversos usos, estas poderão poluir e constituir uma ameaça adicional para o ambiente. Assim, os objetivos deste seminário são:

- i) apresentar as principais propriedades nas NP para o tratamento de água,
- ii) apresentar as soluções existentes de tratamento de água usando NP,
- iii) analisar se os tratamentos de água atualmente existentes nas estações de tratamento têm capacidade para remover as NP da água,
- iv) apresentar soluções que minimizem os efeitos negativos no ambiente da utilização de NP no tratamento de água.

Dada a multiplicidade de NP existentes e, devido à sua relevância (Chavali et al., 2019), os exemplos focar-se-ão nas NP metálicas e óxidos de metal.

## 2 Introdução

Os nanomateriais têm uma gama ampla de aplicações devido aos seus tamanhos, formas, propriedades químicas e elevada razão entre a área superficial e o volume. Existem diversos tipos de nanomateriais, sendo os mais comuns as nanopartículas, nanofilamentos, nanotubos, nanofios, filme nanofino, dendrímeros, pontos quânticos e materiais compósitos. As aplicações incluem a sua utilização como catalisadores, no tratamento e remediação de águas e solos, na eletrônica e na medicina, entre outras (Hadeif, 2018; Chavali et al., 2019).

### 2.1 Definição e Classificação

Os nanomateriais são geralmente definidos como materiais compostos por um conjunto de substâncias onde pelo menos uma dimensão é inferior a aproximadamente 100 nm, proporcionando características físicas e químicas únicas que existem à nanoescala (1–100 nm) (Hadeif, 2018). Nestes materiais, devido ao seu reduzido tamanho, há uma mudança das propriedades relativamente ao material macroscópico para algumas propriedades específicas (Saleh & Gupta, 2016).

Em relação às dimensões, forma e características químicas, os nanomateriais podem classificar-se em zero-dimensionais (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D), dependendo do número de dimensões ( $x,y,z$ ) que estão na nanoescala – de 0D em que todas as três dimensões estão na nanoescala a 3D em que nenhuma dimensão está na nanoescala, e todas as dimensões estão em macroescala, mas os materiais a granel são nanomateriais 3D pois são compostos de blocos que podem estar na escala nanométrica (Pokropivny & Skorokhod, 2007).

Os nanomateriais 0D são, na sua maioria, esféricos em forma, mas há cubos e formas poligonais com nano-dimensões. Nesta classe encontram-se materiais uniformes, como moléculas, aglomerados, fulerenos, anéis, partículas e grãos. Exemplos são as nanopartículas metálicas, como nanopartículas de prata e ouro, e pontos quânticos com matrizes de partículas, entre outros (Saleh & Gupta, 2016).

Os nanomateriais 1D são nanotubos de carbono (CNT), nanofios de metais ou óxidos metálicos, e nanofios de polímeros ou nanofibras. Estes nanomateriais oferecem propriedades vantajosas

exclusivas devido à sua elevada proporção estrutural em conjunto com propriedades mecânicas, elétricas e óticas (Saleh & Gupta, 2016).

Os nanomateriais 0D e 1D podem ser amorfos, monocristalinos ou policristalinos; metálicos, cerâmicos ou poliméricos; compostos por elementos simples ou multiquímicos; exibir várias formas; e existir individualmente ou incorporados numa matriz (Saleh & Gupta, 2016).

Os nanomateriais 2D exibem formas semelhantes a placas (Hadeif, 2018). Existem muitos exemplos de nanomateriais 2D, sendo os mais comuns as nanofolhas, nanocamadas e nanofilmes (Pokropivny & Skorokhod, 2007; Saleh & Gupta, 2016). O grafeno é um nanomaterial 2D da família nanomaterial de carbono multidimensional, que começa com fulerenos como material 0D, nanotubos de carbono de parede simples como nanomateriais 1D e termina com a grafite como material 3D (Hadeif, 2018).

Os nanomateriais 3D são estruturas tridimensionais com três dimensões arbitrárias além da nanoescala (>100 nm). No entanto, esses materiais possuem uma estrutura nanocristalina ou podem ser considerados nanomateriais se envolverem nanomateriais 0D, 1D ou 2D (Pokropivny & Skorokhod, 2007; Saleh & Gupta, 2016). Estes materiais podem ser compostos por um arranjo múltiplo de cristais nanométricos, a maioria em diferentes orientações (Saleh & Gupta, 2016).

Os nanomateriais podem também ser classificados com base na sua origem (natural ou antropogénica), composição química (orgânica e inorgânica), formação (biogénica, geogénica, antropogénica e atmosférica) e aplicações. Em relação à sua composição química, eles podem ser classificados em (Hadeif, 2018; Saleh & Gupta, 2016):

- nanomateriais de base de metal e de óxidos metálicos – compostos principalmente de metais (ex.: prata ou ouro) ou compostos de metal e oxigénio (ex.: óxidos de titânio, sílica e alumina);
- nanomateriais à base de carbono – compostos de carbono com diferentes estruturas e incluem nanotubos, fulerenos e grafeno;
- dendrímeros – materiais com macromoléculas altamente ramificadas com dimensões em nanoescala; a superfície dos dendrímeros possui numerosas cadeias que podem ser modificadas para funções específicas;
- pontos quânticos – nanocristais semicondutores autofluorescentes amplamente utilizados para imagens biomédicas *in vivo* (ex.: CdSe, CdS e CdZn);
- nanocompósitos – materiais multifásicos onde pelo menos uma das fases tem uma dimensão em nanoescala incorporada numa matriz de polímero, matriz cerâmica ou

metal; as propriedades dos nanocompósitos dependem das propriedades de cada componente, das quantidades relativas de cada componente e da sua geometria geral; possuem propriedades químicas, alta resistência térmica e mecânica, estabilidade, capacidades multifuncionais, funcionalização química e uma enorme zona de interfase.

## **2.2 Algumas propriedades importantes no tratamento de água**

Na escala nanométrica, os materiais têm propriedades únicas relacionadas com a sua elevada área de superfície específica (dissolução rápida, alta reatividade e forte sorção) e com propriedades descontínuas (como por exemplo superparamagnetismo, efeito de confinamento quântico) (Gehrke et al., 2015; Kumar & Kumbhat, 2016). Estas características permitem o desenvolvimento de novos materiais, mais eficientes e tecnológicos, para os processos de tratamento de águas, nomeadamente membranas, adsorventes, nanocatalisadores, superfícies funcionalizadas e revestimentos (Gehrke et al., 2015; Kumar & Kumbhat, 2016).

Assim que o tamanho se aproxima da nanoescala, a proporção de superfície para o volume aumenta proporcionalmente e a percentagem de átomos na superfície de um material torna-se mais significativa (Malhotra & Ali, 2018). Esta elevada área superficial em relação ao volume possibilita a forte interação dos nanomateriais com o ambiente ou outros materiais relativamente aos materiais a granel. Desta forma, a superfície de um nanomaterial torna-se bastante reativa com as dimensões nanométricas e com extraordinária atividade catalítica e de adsorção (Malhotra & Ali, 2018).

Outro efeito importante dos materiais à nanoescala são os efeitos quânticos. Segundo Neikov & Yefimov (2019), os efeitos de confinamento quântico descrevem os eletrões em termos de níveis de energia, bandas de valência e de condução, e bandas proibidas de energia (*bandgap*), sendo observado quando o tamanho da partícula é muito pequeno para ser comparável ao comprimento de onda do eletrão. O efeito do confinamento quântico é essencialmente devido a mudanças na estrutura atômica como resultado da influência direta da escala de comprimento muito pequena (nanoescala) na estrutura das bandas de energia (Neikov & Yefimov, 2019). Um exemplo disso está na mudança nas propriedades óticas, por exemplo, na fotoemissão, de muitos materiais semicondutores à medida que “se tornam nano”, o que pode originar que um material cujas propriedades óticas sejam consideradas desinteressantes, tornar-se interessante simplesmente por se alterar o seu tamanho (Kumar & Kumbhat, 2016). Este efeito é devido ao confinamento quântico (Kumar & Kumbhat, 2016; Malhotra & Ali, 2018).

A carga superficial desempenha também um papel importante nas propriedades e funcionalidades destes materiais. A natureza e a magnitude da carga superficial são fatores que definem a estabilidade, agregação e afinidade dos nanomateriais com o ambiente e grupos funcionais (Asha & Narain, 2020; Sousa & Ribau Teixeira, 2013), sendo também determinantes na resposta do organismo à exposição a nanomateriais (Gomes et al., 2014; Rocha et al., 2015). A carga superficial altera a forma e tamanho destes materiais através da formação de agregados ou aglomerados. Quando uma partícula se encontra numa solução coloidal, torna-se carregada devido à protonação/deprotonação na sua superfície e forma-se uma dupla camada elétrica (EDL) para neutralizar a sua carga superficial (Sousa & Ribau Teixeira, 2013). As cargas superficiais são equilibradas pela camada de iões de carga oposta da solução a alguma distância da superfície, o que também causa um potencial eletrostático entre a superfície e um qualquer ponto na massa do líquido em suspensão. Este potencial eletrostático na EDL em torno de uma nanopartícula em solução é referido como o potencial zeta, que é normalmente usado como medida da carga superficial (Shnoudeh et al., 2019). O valor do potencial zeta indica o grau de repulsão eletrostática entre partículas de carga semelhante numa dispersão e depende do material da partícula, e da composição e pH do meio. Quanto maior o valor do potencial zeta, maior estabilidade do coloide e menor agregação superficial (Shnoudeh et al., 2019). Assim, para manter a estabilidade e evitar a agregação de partículas devem ser alcançados valores elevados de potencial zeta, positivos ou negativos (Shnoudeh et al., 2019; Sousa & Ribau Teixeira, 2013). NP com valores de potencial zeta superiores a +25 mV ou inferiores a -25 mV são muito estáveis, e a agregação das NP é reduzida. Valores de potencial zeta de dispersões de NP mais baixos (mais próximos de zero) levam à agregação, coagulação ou floculação devido à atração interpartícula de van der Waals (Shnoudeh et al., 2019; Sousa & Ribau Teixeira, 2013).

Existem outras propriedades importantes dos nanomateriais para o tratamento da água, designadamente: (i) reatividade catalítica, devido à sua elevada relação superfície/volume e à possibilidade de maximizar a região de reação pela manipulação da morfologia dos nanocristais; (ii) propriedades magnéticas, baseadas em nanomateriais ferromagnéticos que, devido à sua grande área de superfície em relação ao volume, os átomos constituintes têm diferentes acoplamentos magnéticos com átomos vizinhos em comparação com materiais a granel; e (iii) propriedades óticas e elétricas (Ambashta & Sillanpää, 2010; Asha & Narain, 2020; Naseem & Durrani, 2021).

### 3 Nanopartículas no tratamento de água

---

#### 3.1 Adsorção

O método de adsorção é muito adaptável no tratamento de águas devido ao seu baixo custo e existência de adsorventes renováveis, baixa manutenção, alta eficácia, adsorção rápida para vários contaminantes, possibilidade de regeneração e fácil operação. Os adsorventes compostos por nanopartículas têm elevada área superficial específica, pelo que a adsorção é consideravelmente mais eficiente que a associada aos tradicionais carvões ativados granulares ou em pó. Além disso, na grande área superficial da nanoescala podem produzir-se sítios de adsorção altamente ativos em resultado da energia superficial, originando elevada capacidade de adsorção por unidade de área superficial. Outras características dos nanoadsorventes também referidas como benéficas incluem a baixa distância de difusão intrapartícula e a química de superfície dos poros (Kumar et al., 2022). Desta forma, os nanomateriais têm grande potencial no tratamento de águas, sendo mais eficientes e mais rápidos, e removendo poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais pesados e micropoluentes (ex.: antibióticos, iões  $\text{Cu}^{2+}$ , Mudhoo & Sillanpää, 2021). A economia e a eficiência destes materiais adsorventes permitem a sua implementação em dispositivos de tratamento de água mais compactos, com dimensões menores, principalmente para utilização em aplicações descentralizadas e em sistemas de uso pontual (Jiang et al., 2020; Lin et al., 2013).

Como qualquer processo de tratamento, as NP apresentam desvantagens que podem originar efeitos negativos no ambiente e toxicidade nos organismos. Nestas desvantagens incluem-se a tendência para formarem aglomerados (que limita sua capacidade de adsorção e seletividade) e a dificuldade de separação da água. Além disso, muitos destes processos ainda estão em desenvolvimento, numa fase laboratorial, já que existem algumas limitações operacionais que dificultam a escalabilidade comercial. Desta forma, tem-se apostado na melhoria das propriedades das NP, através da funcionalização das suas superfícies com diferentes ligantes e da imobilização/impregnação em suportes porosos. A modificação da superfície com grupos funcionais (funcionalização) tem sido estudada para estabilizar as NP, evitar a sua agregação e assegurar a sua reatividade e mobilidade, melhorando as propriedades de adsorção, especificidade e dispersão (Kanel et al., 2007; Kumar et al., 2020). Esta modificação pode originar sítios potencialmente ativos na superfície das NP metálicas para a adsorção dos poluentes (Kumar et al., 2020), e ser usada para aumentar a seletividade e remoção de

poluentes específicos alvo (Qumar et al., 2022). A imobilização/impregnação em suportes, como no grafeno, nanotubos de carbono ou materiais poliméricos ou naturais, para obter nanomateriais híbridos porosos são alternativas para complementar as NP a realizar diferentes funções simultâneas como detetar, separar e degradar poluentes, proporcionando um eficiente tratamento das águas (Aguilar-Pérez et al., 2021). A imobilização/impregnação em suportes permite separar as NP da água e aumentar a resistência mecânica e química de superfície destes materiais (Pan et al., 2019). Por exemplo, foram sintetizados nanocompósitos de grafeno-óxidos metálicos com composições variadas, textura e propriedades da superfície com melhor capacidade de adsorção de poluentes orgânicos e eficácia da adsorção, e maior facilidade de recuperação dos nanomateriais (Pan et al., 2019).

Há ainda a considerar a adsorção combinada com a separação magnética que tem sido utilizada no tratamento de águas (Ambashta & Sillanpää, 2010). O magnetismo ajuda na purificação da água, já que permite a separação da água das NP com estas propriedades, como os óxidos de ferro, aplicando um campo magnético.

Materiais carbonáceos, como carvões ativados derivados de biomassa, baseados em carbono (ex.: CNT, grafite, óxido de grafeno), nanomateriais metálicos e de óxidos de metais, nanomateriais poliméricos, zeolites, entre outros, têm sido estudados na remoção de poluentes das águas por adsorção (Karimi et al., 2022; Mustapha et al., 2021; Nguyen et al., 2020; Vargues et al., 2020). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos destas aplicações.

### **3.2 Fotocatálise**

A fotocatalise é o aumento da velocidade de uma reação por ação de um catalisador e envolvendo a absorção de luz (Serpone & Emeline, 2002). É um processo de oxidação avançada usado no tratamento de águas, em particular para eliminação oxidativa de micropoluentes e organismos patogénicos, transformando-os em compostos menos tóxicos ou no limite em dióxido de carbono, água e iões inorgânicos (Ren et al., 2021; Serpone & Emeline, 2002). Genericamente, quando um fotocatalisador semiconductor (ex.: ZnO-NP, TiO<sub>2</sub>-NP) é exposto à luz, absorve energia e os eletrões da banda de valência com energia suficiente (igual ou superior que a energia da banda proibida, *band-gap*) entram na banda de condução, gerando buracos carregados positivamente (h<sup>+</sup>) na banda de valência (Ren et al., 2021). Os eletrões (e<sup>-</sup>) da banda de condução reagem com o oxigénio dissolvido da água para gerar iões OH<sup>-</sup> e radicais OH ou radicais superóxidos O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Ren et al., 2021; Qumar, 2022). Da mesma forma, a carga positiva (h<sup>+</sup>) na banda de valência reage com a H<sub>2</sub>O, divide-a em H<sub>2</sub> e radicais OH (Ren et al., 2021; Qumar,

2022). A produção dessas espécies reativas energéticas ajuda a reduzir a taxa de recombinação do par  $e^-/h^+$  e fornece tempo extra para a degradação de poluentes orgânicos. Os radicais e os portadores de carga ( $e^-/h^+$ ) formados são produtos altamente reativos, pouco seletivos e com elevada capacidade de decomposição de compostos quimicamente estáveis (Ren et al., 2021; Serpone & Emeline, 2002). Como os pares  $e^-/h^+$  fotogerados têm elevada tendência a se recombinar e a eficiência fotocatalítica é afetada, nos processos fotocatalíticos a recombinação do par  $e^-/h^+$  deve ser evitada ou regulada (Qumar et al., 2022). Várias soluções têm sido estudadas para retardar esta recombinação. Uma solução pode ser, por exemplo, a fabricação de nanocompósitos baseados em óxidos de ferro e sua dopagem com outros metais ou óxidos metálicos.

A eficácia da fotodegradação de contaminantes orgânicos no tratamento de águas depende da forma e a natureza dos fotocatalisadores, temperatura, pH da água, intensidade de luz, assim como da estrutura química dos poluentes orgânicos e seus grupos funcionais. No entanto, o tratamento fotocatalítico foi considerado uma abordagem ambientalmente eficiente para eliminar poluentes orgânicos das águas residuais (Qumar et al., 2022).

De qualquer forma, há alguns obstáculos que dificultam a ampla aplicação de NP de óxidos metálicos na fotocatalise de compostos tóxicos, designadamente a separação dos nanomateriais após o processo de tratamento tende a ser cara e morosa, devido aos custos de mão de obra e de produtos químicos usados na precipitação e centrifugação ou decantação dos nanomateriais (Xu et al., 2012). Segundo MiarAlipour et al. (2018), uma estratégia possível para a recuperação do fotocatalisador  $TiO_2$ -NP é a aplicação de um suporte adsorvente poroso, onde as moléculas poluentes podem potencialmente adsorver nas proximidades de sítios fotocatalíticos, potenciando o processo de degradação. O suporte adsorvente traz outras vantagens, como a possibilidade de retenção de compostos intermédios que podem ser formados durante o processo de oxidação fotocatalítica. Desta forma, dependendo do sistema, os compostos intermédios potencialmente tóxicos têm maior probabilidade de serem completamente mineralizados (MiarAlipour et al., 2018). Assim, têm sido desenvolvidos vários nanomateriais de óxidos metálicos com propriedades fotocatalíticas e adsorventes (ex.: ZnO e  $TiO_2$ ) e nanocompósitos baseados em óxidos metálicos em conjugação com material poroso, NP magnéticas, grafeno e metal, entre outros (Chimupala et al., 2020; Nguyen et al., 2020; Tang et al., 2013). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos destas aplicações.

Outro obstáculo da fotocatalise é a utilização de uma reduzida gama do espectro de radiação solar; por exemplo, a radiação UV compreende apenas 5% do espectro solar quando são usados

semicondutores de óxidos metálicos como o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  (MiarAlipour et al., 2018; Kumar et al., 2022). Esta questão pode ser superada com nanocompósitos de óxidos de metal através de modificações químicas e estruturais, da introdução de heteroátomos dopantes e da funcionalização, por exemplo nas NP de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ . Fotocatalisadores adequados absorvem eficientemente o espectro solar na faixa visível e atrasam a recombinação do par  $e^-/h^+$  (MiarAlipour et al., 2018).

As NP de óxido de ferro, por exemplo, formam um nanomaterial fotocatalítico de fácil recuperação do meio aquoso, devido ao seu efeito magnético intrínseco (Akhavan & Azimirad, 2009; Xu et al., 2012). Para além disto, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por ter uma menor banda proibida (*band-gap*, 2,2 eV) é um candidato interessante na fotodegradação sob luz visível, designadamente quando comparado com o  $\text{TiO}_2$  comumente aplicado. O último composto absorve principalmente radiação UV (comprimento de onda inferior a 380 nm), devido à sua maior banda proibida (3,2 eV) (Xu et al., 2012). Assim, várias espécies de Fe(III), como os  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$  e  $\gamma\text{-FeOOH}$ , têm sido utilizadas para degradar poluentes orgânicos e reduzir a sua toxicidade (Akhavan & Azimirad, 2009). No entanto, o declínio da atividade fotocatalítica do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é frequentemente referido, devido à rápida recombinação do par  $e^-/h^+$  na superfície do óxido, pelo que uma solução poderá ser a utilização de nanocompósitos com diferentes metais (Kumar et al., 2022).

### 3.3 Filtração por Membranas

A investigação em nanomembranas concentra-se em melhorar a seletividade e a eficiência do fluxo, reduzindo a colmatção, prolongando o tempo de vida útil das membranas e melhorando a economia do processo de tratamento. Os processos de separação por membranas à nanoescala utilizam a pressão como força motriz e rejeitam moléculas e partículas com menos de 0,5 nm a 1 nm. As membranas de nanofiltração são caracterizadas ainda por um mecanismo único de repulsão baseado na carga, permitindo a separação de vários iões (Sousa et al., 2012; Ribau Teixeira et al., 2005).

Associado aos nanomateriais têm sido desenvolvidas membranas nanocompósitas à base de polímeros para superar as limitações associadas às membranas poliméricas convencionais, oferecendo maior hidrofiliabilidade, estabilidade térmica e mecânica, permeabilidade, rejeição de solutos, e com propriedades antimicrobianas, anticolmatção e catalíticas (Esfahani et al., 2019; Ying et al., 2017). A matriz polimérica ancora as nanopartículas e funciona como uma barreira para protegê-las do ambiente externo. Por estas razões têm sido consideradas a próxima

geração de membranas avançadas (Wen et al., 2019). Estas membranas apresentam também flexibilidade de configuração dos módulos e escalabilidade. As membranas nanocompostas poliméricas são fabricadas pela dispersão de nanopartículas, nanotubos, nanofibras ou nanofolhas na matriz polimérica. Têm sido incorporadas nanopartículas, como óxidos metálicos (ex.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), metais (ex.:  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ), materiais à base de carbono (ex.: grafenos, CNT, fulerenos) e polímeros de nanofibra (poliuretano, ácido polilático, óxido de polietileno) (Esfahani et al., 2019; Wen et al., 2019; Ying et al., 2017). Exemplos de aplicações apresenta-se na Tabela 1.

Os grandes desafios são a preparação de membranas com elevado desempenho para aplicações práticas em larga escala. Desta forma, na fabricação destas membranas é necessário criar uma dispersão uniforme de nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica, evitando/minimizando a agregação que é um problema comum e inibe essa dispersão homogênea (Esfahani et al., 2019; Wen et al., 2019). A dispersão pode ser melhorada pela: (a) modificação da superfície de NP, usando grupos funcionais orgânicos e inorgânicos; (b) otimização do processo de incorporação de nanopartículas que depende da química do polímero usado para fabricação das membranas e permite controlar a aglomeração de nanopartículas; e (c) otimização da interação entre as nanopartículas e a rede polimérica que pode influenciar a estabilidade das cargas dentro do polímero e o desempenho da membrana (Esfahani et al., 2019).

As desvantagens do uso de nanopartículas nas membranas incluem também o bloqueio de poros, a degradação da membrana, a lixiviação das nanopartículas e o custo de fabricação (Esfahani et al., 2019; Kajau et al., 2021; Mollahosseini et al., 2012; Wen et al., 2019). Assim é necessário avaliar sistematicamente a libertação de nanomateriais das membranas. As soluções em desenvolvimento incluem a imobilização das nanopartículas na membrana, por exemplo através da geração *in situ* de nanopartículas na matriz da membrana; a manipulação do tamanho de partícula já que menor tamanho pode atenuar a lixiviação de nanopartículas das membranas; e a dispersão uniforme das NP na matriz polimérica, conforme referido (Wen et al., 2019).

### **3.4 Desinfecção**

A utilização de NP na desinfecção das águas tem sido estudada por vários investigadores, já que algumas NP apresentam propriedades desinfetantes. As propriedades antimicrobianas das Ag-NP, ZnO-NP e  $\text{TiO}_2$ -NP contra muitos tipos de microrganismos, como fungos, vírus e bactérias, torna-as potenciais materiais alternativos no tratamento de águas (Chauhan et al., 2022; Dimapilis et al., 2018; Magaña-López et al., 2021; Tarannum et al., 2019).

Genericamente, vários mecanismos têm sido propostos para a ação antimicrobiana exibida pelas NP:

- inativação ou morte pela destruição ou danos da parede celular, proteínas celulares e DNA pela ação de espécies reativas de oxigénio (ROS) (ex.: peróxido de hidrogénio, radical hidroxilo), que induzem toxicidade e *stress* oxidativo nas células (Dimapilis et al., 2018; Magaña-López et al., 2021; Rikta, 2019);
- libertação de iões metálicos que podem danificar a membrana celular e penetrar no conteúdo intracelular (Dimapilis et al., 2018; Khan et al., 2022);
- estabelecimento de ligações eletrostáticas entre as NP carregadas positivamente e a membrana carregada, levando à sua rutura (Khan et al., 2022) ;
- atividade fotocatalítica de algumas NP que, ao absorverem a radiação UV, podem tornar-se oxidantes fortes que inativam as bactérias (Dimapilis et al., 2018; Khan et al., 2022; Magaña-López et al., 2021).

Os nanomateriais de metais e óxidos metálico mais comuns com propriedades antimicrobianas são Ag, TiO<sub>2</sub> e ZnO mas, atualmente, os mais amplamente utilizados são as nanopartículas de Ag-NP, usadas na desinfecção de dispositivos médicos e eletrodomésticos e tratamento de águas (Khan et al., 2022). As Ag-NP exibem propriedades ideais para a desinfecção já que: (i) têm uma ampla atividade antimicrobiana contra uma grande gama de microrganismos; (ii) não produzem subprodutos tóxicos da desinfecção; e (iii) podem dispersar-se facilmente em ambientes aquosos (Khan et al., 2022). Os iões de prata, Ag<sup>+</sup>, libertados a partir das Ag-NP, podem gerar *stress* oxidativo em micróbios associados à libertação de ROS. São eficazes contra bactérias, especialmente *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, e alguns vírus (Li et al., 2008; Rikta, 2019). A atividade antibacteriana do TiO<sub>2</sub> está relacionada com a produção de ROS, principalmente radicais hidroxilo livres e peróxido formados sob irradiação UV-A. O TiO<sub>2</sub> pode matar bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, embora as bactérias Gram-positivas sejam menos sensíveis devido à sua capacidade de formar esporos (Li et al., 2008). Foi também reportado que as TiO<sub>2</sub>-NP conseguem matar vírus, incluindo poliovírus 1, vírus da hepatite B, Herpes simplex vírus e bacteriófago MS2 (Li et al., 2008; Rikta, 2019). As ZnO-NP exibem forte atividade antibacteriana, num amplo espectro de bactérias. Embora o mecanismo de desinfecção do ZnO ainda esteja sob investigação, a geração fotocatalítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é considerada a mais aceite (Li et al., 2008; Rikta, 2019). Além disso, a penetração celular e a desorganização da membrana bacteriana, em contato com as ZnO-NP, também foram indicadas

como inibidoras do crescimento bacteriano (Li et al., 2008). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos destas aplicações.

### 3.5 Exemplos de nanometais e óxidos de nanometal no tratamento da água

Os nanomateriais de metais e óxidos de metal mais comumente aplicados para tratamento de água são a Ag, TiO<sub>2</sub>, óxidos de Fe e ZnO (Chavali et al., 2019). Alguns exemplos de nanomateriais metálicos e de óxidos de metais aplicados no tratamento de água apresentam-se na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades gerais e exemplos de aplicação de diferentes tipos de nanopartículas metálicas no tratamento de águas, divididos em nanopartículas de prata, óxidos de titânio, ferro e zinco, e referências associadas.

Nanopartículas	Aplicação	Referência
<b>Ag:</b>		(Chauhan et al., 2022; Shnoudeh et al., 2019)
	Características físico-químicas, incluindo alta condutividade elétrica e térmica, estabilidade química, atividade catalítica e propriedades óticas promovem a utilização deste material em diversas aplicações. No entanto, são as propriedades antimicrobianas contra muitos tipos de microrganismos, como fungos, vírus e bactérias, e torna-as potenciais materiais alternativos no tratamento de águas.	
Carvão ativado carregado com Ag-NP	Remoção > 95% com 2 mg/L de azul metileno; adsorção máxima de 71,4 mg de azul de metileno/g adsorvente.	(Ghaedi et al., 2012)
Nano-sílica em pó fabricado com Ag-NP	Remoção de 99% de corantes como vermelho do Congo, amarelo de eosina, azul de bromofenol 2 e azul brilhante, com uma concentração inicial de 50 mg/L de corantes. Adsorção máxima de 547,5 ± 35,2 mg de corante/g adsorvente.	(Das et al., 2013)
Ag-NP em membranas de microfiltração de polietersulfona	Remoção de 99,999% de <i>Pseudomonas fluorescens</i> .	(Ferreira et al., 2015)
Membranas de polissulfona com Ag-NP	Remoção superiores a 90% de <i>Escherichia coli</i> .	(Mollahosseini et al., 2012)
Nano-sílica fabricada com Ag-NP	Remoção de 80% das bactérias ( <i>Escherichia coli</i> ; <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ) em 1 h e 100% depois de 3 h.	(Das et al., 2013)
Quitosana com Ag-NP	Remoção > 99,9% para <i>S. aureus</i> (4,63 logs de redução), <i>E. coli</i> (3,39 logs de redução), e <i>A. Flavus</i> (3,77 logs de redução), ao fim de 15 min de tempo de contacto entre a quitosana/Ag-NP e as bactérias.	(Morsi et al., 2017)

(continua)

**Tabela 1 (continuação).** Propriedades gerais e exemplos de aplicação de diferentes tipos de nanopartículas metálicas no tratamento de águas, divididos em nanopartículas de prata, óxidos de titânio, ferro e zinco, e referências associadas.

Nanopartículas	Aplicação	Referência
<p><b>TiO<sub>2</sub>:</b></p> <p>Material quimicamente estável, não tóxico e de baixo custo. É utilizado na degradação de compostos orgânicos através de sua fotoatividade desencadeada pela radiação UV, que gera pares de e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> responsáveis pela produção de radicais livres. É bem conhecido pelas suas propriedades mecânicas e óticas. Tem uma estrutura cristalina compacta e existe em três fases: anatase, rutilo e brookite e pode ser sintetizado na forma de NP e filmes finos.</p>		(Erhayem & Sohn, 2014; Kumar et al., 2022)
Compósitos de TiO <sub>2</sub> /ZnO/óxido de grafeno reduzido sob irradiação de luz UV	Remoção de rodamina B, laranja de metilo e azul de metileno. Eficiências entre 99,2% e 48,0% para rodamina B e 99,4% e 44,2% para laranja de metilo após 180 minutos de exposição UV-C, e 99,6% e 59,0% para azul de metileno, após 120 min de exposição UV.	(Nguyen et al., 2020)
TiO <sub>2</sub> -NP	Remoção simultânea, >90%, de metais pesados Pb, Cd, Ni, Zn em água da torneira, por adsorção a pH 8, usando 0,1 g/L de TiO <sub>2</sub> -NP.	(Engates & Shipley, 2011)
	Condições ideais para a adsorção de 4-cloro-2-nitrofenol foram a pH inicial ≈2 e tempo de equilíbrio ≈1 h. TiO <sub>2</sub> -NP registraram uma capacidade máxima de adsorção de 86,3 mg/g em condições ideais, usando a concentração de 0,01 g/250 mL de TiO <sub>2</sub> -NP.	(Mehrizad et al., 2012)
	As TiO <sub>2</sub> -NP removem matéria orgânica natural por adsorção, mas a força iônica e/ou o pH condicionam a adsorção. As frações da matéria orgânica natural afetam a estabilidade das TiO <sub>2</sub> -NP e consequentemente a adsorção. Cerca de 80% de remoção a pH ~5, 100 m/mol NaCl e 5 mg/10 mL de TiO <sub>2</sub> -NP.	(Erhayem & Sohn, 2014)
<p><b>Óxidos de Fe:</b></p> <p>Fe encontra-se entre os elementos mais abundantes na superfície terrestre, sendo as formas mais comuns a magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A sua disponibilidade, a facilidade na síntese e as propriedades como rápida cinética, forte capacidade de adsorção, alta reatividade, baixo custo, estabilidade e superparamagnetismo torna-os muito estudados e utilizados no tratamento de águas. Têm baixa toxicidade e elevada inércia química e biocompatibilidade.</p>		(Xu et al., 2012)
Nanocompósitos de quitosana/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Remoção eficiente de Cd(II), Cu(II) e Zn(II). Capacidade máxima de adsorção Cd(II) > Cu(II) > Zn(II); máxima eficiência de adsorção a pH 5,3 com remoções de 99,98%, 93,69% e 83,81%, para Cu, Cd e Zn, respetivamente.	(Karimi et al., 2022)
Nanomateriais de MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Remoção de As. Diferença nas características de MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -NP sintetizadas com 3 proporções de Mg e Fe afetou a capacidade de adsorção de As e a estabilidade do As adsorvido. Capacidades máximas de adsorção de As(III) e As(V) entre 51,48 e 103,94 mg/g e 26,06 e 45,52 mg/g, respetivamente, a pH neutro, sendo os valores mais elevados para a maior razão Mg/Fe nas NP.	(Uddin & Jeong, 2022)
Carvão ativado em pó combinado com NP de óxido de ferro (α-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Remoção de ibuprofeno e amoxicilina. Nas condições testadas, o equilíbrio de adsorção foi alcançado em 160 min para ambos os fármacos, com remoções de 95% para o ibuprofeno e 90% para a amoxicilina, a pH neutro e 2 h de tempo de contato.	(Vargues et al., 2020)

(continua)

**Tabela 1 (continuação).** Propriedades gerais e exemplos de aplicação de diferentes tipos de nanopartículas metálicas no tratamento de águas, divididos em nanopartículas de prata, óxidos de titânio, ferro e zinco, e referências associadas.

Nanopartículas	Aplicação	Referência
<p><b>ZnO:</b></p> <p>Semicondutor com muitos sítios ativos, sendo um fotocatalisador eficaz e adequado que produz grande número de radicais hidroxilo. A absorção de luz é limitada na região da luz ultravioleta, devido ao elevado <i>band gap</i>. Facilidade de síntese e baixo custo.</p>		(Lee et al., 2016; Kumar et al., 2022)
Nanocompósito de poliuretano ZnO-NP	Remoção de 100% de <i>E. coli</i> e <i>B. subtilis</i> com 2% peso de ZnO-NP em poliuretano comercial.	(el Saeed et al., 2015)
ZnO como fotocatalisador apoiado em argila natural da Tunísia (ZnO/Argila).	Remoção de um corante catiónico (Verde Malaquita, MG) e corantes aniônicos (Red Congo, RC). O fotocatalisador ZnO/argila exibiu alta atividade foto catalítica de descoloração de MG e CR sob radiação solar simulada em comparação à radiação UV, com remoções máximas de 100% para MG (60 min) e 97,90 % para RC (90 min) usando radiação solar.	(Bel Hadjitaief et al., 2018)
Nanocompósitos de caulim e caulim/ZnO	Remoção de Cr(VI), Fe(III), carências química e bioquímica de oxigênio (CQO e CBO, respetivamente), e cloreto de efluentes de curtume. A remoção máxima de Cr(VI) (100%), Fe(III) (98%), CQO (95%), CBO (94%) e cloreto (78%) foi obtida em 15 min pelos compósitos caulim/ZnO em contraste com 78% Cr(VI), 91% Fe(III), 91% CQO, 89% CBO e 73% cloreto foram removidos por caulim nas mesmas condições.	(Mustapha et al., 2020)

#### 4 Tratamento de água e remoção de nanometais e óxidos de nanometal

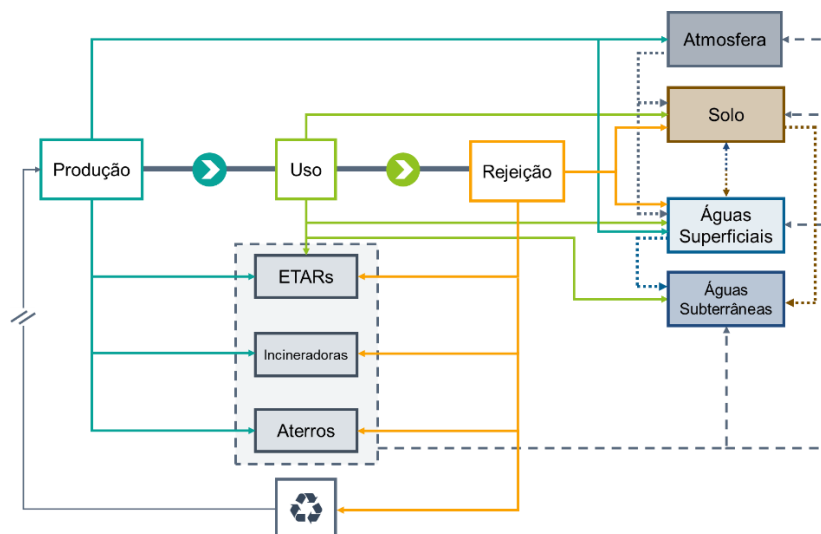
---

O uso indiscriminado de nanomateriais, em diversas áreas como a medicina, farmacêutica, cosmética, indústria têxtil, agricultura, energia, eletrônica e ambiente, aumenta a exposição do Homem a estas nanopartículas, por contacto, inalação ou ingestão. Para além disto, o uso indiscriminado destes materiais origina a sua libertação no ambiente o que traz preocupações quanto à sua toxicidade, tanto ecológica como para a saúde humana (Bebiano et al., 2022). Já foram detetados nanomateriais em águas residuais e águas naturais superficiais, fontes de água potável e até mesmo na água da torneira em concentrações na gama de ng/L e µg/L, tornando esta última uma rota de contaminação potencial para os humanos (Donovan et al., 2016; Morin-Crini et al., 2021, 2022; Peters et al., 2018).

Nos últimos anos houve um aumento significativo dos estudos que visam avaliar o impacto toxicológico dos nanomateriais na saúde humana e no ambiente. As propriedades dos nanomateriais, incluindo a alta relação área superficial/volume e a afinidade de ligação a células, podem afetar o seu comportamento no ambiente e nos organismos. Paralelamente, os nanomateriais podem funcionar como veículos de transporte de outros produtos químicos nocivos usados durante o processo de fabricação ou a eles adsorvidos, facilitando assim a entrada dessas substâncias nos organismos (Prajitha et al., 2019; Turan et al., 2019).

Desta forma, as nanopartículas libertadas no ambiente atingem, por escorrência ou drenagem superficial ou através das águas residuais, as estações de tratamento de águas residuais ou a reservatórios de águas superficiais que servem de abastecimento humano ou animal. Sousa & Ribau Teixeira (2020b) apresentaram um diagrama dos fluxos de nanopartículas ao longo do ciclo de vida (Figura 1). O diagrama inclui: as fases de produção, uso e descarte; o transporte e destino das nanomateriais entre e dentro dos compartimentos técnicos (estações de tratamento de águas residuais - ETAR), estações de tratamento de águas - ETA, incineradoras e aterros) e ambientais (atmosfera, solo, águas superficiais e subterrâneas). A presença de nanomateriais em águas naturais (doces) e residuais levanta a questão de saber se as ETAR e ETA, atualmente existentes, estão preparadas para lidar com este tipo de contaminantes e produzir água com qualidade que possa ser descarregada no ambiente, controlando os riscos ecológicos e para a saúde associados à exposição aos nanomateriais. A avaliação da eficiência dos processos de tratamento existentes nas ETAR e ETA tem sido estudada por alguns autores

(Honda et al., 2014; Park et al., 2017; Polesel et al., 2018), apesar de não ser o tema mais desenvolvido no âmbito dos nanomateriais no tratamento de água.



**Figura 1.** Diagrama dos fluxos de NP ao longo do ciclo de vida: produção, uso e descarte; libertação durante a produção, uso e descarte; e transporte e destino entre e dentro dos compartimentos técnico (ETAR, incineração, aterro) e ambiental (atmosfera, solo, águas superficiais e subterrâneas). Adaptado de Sousa & Ribau Teixeira (2020b).

#### 4.1 Tratamento de águas residuais

As ETAR não foram projetadas para remover nanomateriais. No entanto, como o tratamento de águas residuais consiste numa combinação de processos físicos, químicos e biológicos para remover sólidos em suspensão, matéria orgânica e nutrientes inorgânicos das águas residuais, algumas NP poderão ser removidas em determinadas condições.

A capacidade dos processos de tratamento de águas residuais de imobilizar ou remover nanomateriais depende da natureza química e física da(s) partícula(s) e do tempo de residência em compartimentos relevantes da estação de tratamento. Os nanomateriais podem sedimentar, difundir e agregar de acordo com o seu tamanho, densidade e propriedades físico-químicas da superfície, que afetam a eficiência de remoção nas ETAR (Brar et al., 2010). No caso das nanopartículas, a sedimentação gravitacional é desprezável (devido às baixas velocidades de sedimentação de partículas  $\leq 100$  nm), mas pode tornar-se significativa quando elas estão ligadas a outras partículas coloidais presentes nas águas residuais. A ligação a partículas coloidais e/ou outras micropartículas também pode alterar o diâmetro hidrodinâmico das NP, com alterações correspondentes na densidade/flutuabilidade das NP e conseqüentemente nas taxas de sedimentação (NanotechnologyEPA'sGroup, 2007; Brar et al., 2010). A eficiência de remoção é assim afetada pela estabilidade de NP (relacionada com o diâmetro hidrodinâmico e

o potencial zeta). Park et al. (2013) referem ainda que a presença de substâncias poliméricas extracelulares afetam também a eficiência de remoção de NP em ETAR. Isto deve-se, segundo estes autores, ao aumento do diâmetro hidrodinâmico das NP, por compressão elétrica de dupla camada, ou ao aprisionamento das NP nas substâncias poliméricas extracelulares. Desta forma, a composição da água residual irá afetar a remoção das NP nas ETAR. Finalmente, os processos de sorção que ocorrem, por exemplo, na sedimentação primária parecem que também contribuir para a remoção das NP nas ETAR (NanotechnologyEPA'sGroup, 2007).

As NP são libertadas para o sistema de recolha de águas residuais onde a transformação começa. A transformação de NP é importante, pois influenciará a posterior remoção nas ETAR e a biodisponibilidade aquando da libertação no meio aquático (Brunetti et al., 2015; Kaegi et al., 2013). Neste sentido, Fabrega et al. (2009) referem que o biofilme das águas residuais atua como um sumidouro temporário para NP acumuladas e que os ácidos fúlvicos em biofilmes favorecem a bioacumulação de Ag-NP pelas células bacterianas.

Na ETAR, a sorção e a agregação são os mecanismos responsáveis pela remoção de NP nos tratamentos preliminar e primário (Brar et al., 2010; Hou et al., 2012; Jarvie et al., 2009; King et al., 2015; Li et al., 2013; Limbach et al., 2008). A agregação envolve a aderência de partículas isoladas ou aglomeradas em massas maiores, devido a forças atrativas. As NP podem adsorver e agregar-se com outras partículas presentes nas águas residuais, levando à sedimentação gravitacional. Além disso, os processos de sorção, aglomeração e mobilidade de coloides minerais são fortemente afetadas pelo pH, concentração de iões e matéria orgânica, de modo que as características da água podem afetar a sorção e sedimentação de NP e consequente a remoção (Brar et al., 2010; NanotechnologyEPA'sGroup, 2007). Vários estudos referem a ligação das NP com a matéria orgânica em suspensão existente nas águas residuais e a sua remoção por sedimentação nas lamas primárias, sendo que a funcionalização da superfície das NP parece desempenhar um papel importante na remoção (Jarvie et al., 2009; King et al., 2015; Li et al., 2013). Por exemplo, Jarvie et al. (2009) referem que a funcionalização da superfície das SiO<sub>2</sub>-NP desempenha um papel significativo no aumento da sua remoção por floculação e sedimentação de águas residuais primárias já que contribui para a formação de aglomerados. Pelo contrário, as SiO<sub>2</sub>-NP não funcionalizadas mantêm-se estáveis e não sedimentam no tempo típico do tratamento primário, indicando que passam diretamente para o tratamento secundário. Assim, as NP não são totalmente removidas no tratamento primário e passam para o tratamento secundário (Hou et al., 2012; Li et al., 2013).

No tratamento secundário biológico, as NP podem aderir ou interagir com os microrganismos, promovendo a remoção por aglomeração e sedimentação das NP. Os mecanismos de remoção incluem, mais uma vez, a agregação e sedimentação promovidas pelo pH neutro das águas e pelas interações com constituintes orgânicos e/ou inorgânicos de efluentes (Gómez-Rivera et al., 2012). A remoção de nanomateriais em sistemas de lamas ativadas parece ser função do material nanoparticulado, funcionalização da superfície, tamanho e potencial zeta (Jarvie et al., 2009; Kiser et al., 2012; Park et al., 2013). Além disso, a presença de compostos iônicos e de substâncias poliméricas extracelulares nas lamas ativadas aumenta significativamente a eficiência de remoção de NP, sugerindo-se que a eficiência de remoção de NP pode ser afetada pelas condições de operação do processo por lamas ativadas (Park et al., 2013). Alguns autores verificaram que biomassas superiores melhoram a remoção de NP (Kiser et al., 2012; Wang et al., 2012; Westerhoff et al., 2011). Diversos estudos reportam que as ETAR convencionais, particularmente os processos de lamas ativadas e filtros percoladores, servem como sumidouros significativos de NP, com eficiência de remoção superior a 90%, e que podem ser removidas nas etapas subsequentes de sedimentação ou filtração (Park et al., 2013; Kaegi et al., 2013).

Por fim, no tratamento terciário ocorre a remoção de nutrientes inorgânicos e, por vezes, a remoção dos sólidos em suspensão remanescentes e microrganismos patogênicos por meio de uma etapa de filtração e desinfecção química. O impacto deste tratamento na remoção de NP ainda não é bem conhecido. No entanto, as NP serão removidas no tratamento terciário dependendo dos processos de tratamento envolvidos, sendo que vão predominar os processos de adsorção e oxidação na remoção de NP (Brar et al., 2010, Epelle et al., 2022). Numa ETAR no centro do Arizona (EUA), que usa o processo de lamas ativadas e filtração terciária para tratar uma água residual contendo 100 a ca. 3000  $\mu\text{g Ti/L}$ , registaram-se concentrações de titânio nos efluentes secundários e terciários de 30  $\mu\text{g Ti/L}$  e 17  $\mu\text{g Ti/L}$ , respectivamente, em amostras não filtradas (Kiser et al., 2009). De acordo com este estudo, a maioria do titânio associa-se aos sólidos em suspensão (SST) dos efluentes e, como o efluente terciário possui baixos teores de sólidos (4 mg SST/L), as remoções foram maiores nas fases anteriores de tratamento da ETAR.

Sobre o impacto nas NP nos processos de tratamento das ETAR, designadamente sobre o impacto na remoção de matéria orgânica, há NP, como Ag-NP e ZnO-NP, que não revelaram efeitos significativos na capacidade das bactérias das águas residuais de biodegradar a matéria orgânica (Hou et al., 2012, 2013; Wanget al., 2012). Existem alguns estudos sobre o efeito de NP na remoção de azoto e fósforo e nas comunidades biológicas responsáveis pela remoção de nutrientes (Chen et al., 2014; Chen et al., 2012; Hou et al., 2012, 2013; Puay et al., 2015; Wang et al., 2017). Aparentemente, as NP têm um impacto negativo na remoção de compostos de

azoto das águas residuais, especialmente para altas concentrações de NP, devido à diminuição da abundância de bactérias nitrificantes e desnitrificantes e à inibição da atividade das principais enzimas associadas ao processo (nitrato redutase e nitrito redutase), principalmente após exposição a longo prazo (Chen et al., 2014; Chen et al., 2012; Puay et al., 2015). No caso da remoção do fósforo há diferenças na remoção dependentes da NP. Assim, houve inibição da remoção de fósforo induzida por ZnO-NP devido à libertação de iões de zinco em resultado da dissolução de ZnO-NP e produção de ROS (Puay et al., 2015). A maioria das outras NP, como as Cu-NP, TiO<sub>2</sub>-NP, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NP e SiO<sub>2</sub>-NP, não originaram efeitos adversos significativos na remoção biológica de fósforo nas concentrações até 50 mg/L de NP (Chen et al., 2012; Puay et al., 2015; Wang et al. 2017).

Os processos de decantação primária e secundária geram lamas, lamas essas que devem ser tratadas e reutilizadas para aplicação agrícola ou enviadas para aterro. No entanto, algumas das NP persistirão mesmo depois de tratamento das lamas (Lombi et al., 2012; Ma et al., 2014). Desta forma, o destino destas lamas, tratadas e depositadas nos solos, e as interações das NP com as plantas devem ser cuidadosamente monitorizados e avaliados os impactes ambientais resultantes.

## **4.2 Tratamento de águas para consumo humano**

Os processos convencionais de tratamento de água para consumo humano, como a pré-oxidação, coagulação (C), floculação (F), sedimentação (S) e filtração, são focados na remoção de partículas como sólidos em suspensão, matéria orgânica natural e microrganismos, eventualmente patogénicos. Desta forma, alguns destes processos poderão remover nanopartículas em determinadas condições.

### **4.2.1 Coagulação, Floculação e Sedimentação**

A coagulação (desestabilização de partículas dissolvidas pela ação de coagulantes), floculação (partículas desestabilizadas agregam-se em flocos maiores) e sedimentação (remoção de flocos por gravidade) são processos fundamentais no tratamento convencional das águas para consumo humano, devido à sua eficiência e reduzido custo. Nas condições de pH das águas naturais ( $\cong 7$ ), a superfície das NP carregada negativamente pode ser desestabilizada (neutralizada) através da adição de coagulantes carregados positivamente, resultando numa maior agregação das NP, devido à redução da repulsão eletrostática, e melhorando a sedimentação e conseqüente remoção das NP.

A remoção de nanopartículas de ZnO, Ag, TiO<sub>2</sub>, CuO e CeO<sub>2</sub> por C/F/S foi testada em vários estudos, aplicando coagulantes à base de alumínio e ferro em diferentes tipos de água (Arenas et al., 2020; Chalew et al., 2013; Honda et al., 2014; Kinsinger et al., 2015; Sousa & Ribau Teixeira, 2020c; Sun et al., 2013). Nestes estudos, os parâmetros operacionais dos processos C/F/S (velocidade e tempo de mistura) usados foram definidos com base nas condições operacionais utilizadas nesses processos à escala real. Os resultados demonstram grande variabilidade na eficiência dos processos, indicando que a remoção de NP por C/F/S depende muito do tipo de NP, dosagem e tipo de coagulante/floculante, e características da água. No geral, os coagulantes à base de alumínio apresentam remoções maiores quando comparados diretamente com as remoções dos coagulantes à base de Fe, tendo o cloreto de polialumínio (PACl) e o sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) apresentado melhores resultados de remoção de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> e Ag do que o cloreto de ferro (FeCl<sub>3</sub>) (Arenas et al., 2020; Honda et al., 2014; Sun et al., 2013).

A força iônica e a composição e concentração da matéria orgânica natural (NOM) afetam as propriedades das NP, influenciando a eficiência de remoção, já que alteram a dimensão dos agregados de NP na água. A NOM presente nas águas brutas, afluentes à ETA, aumenta a estabilidade das NP, conferindo carga negativa superficial e reduzindo a sua agregação, o que diminui a remoção de, por exemplo, CuO-NP e TiO<sub>2</sub>-NP (Honda et al., 2014; Sousa & Ribau Teixeira, 2020c; Sousa & Ribau Teixeira, 2013). Além disso, espécies metálicas catiónicas formadas na coagulação reagem mais prontamente com a NOM livre do que com as NP da água (Park et al., 2017). Isto porque a dose de coagulante é determinada pela interação entre NOM e íons metálicos (coagulante), e não pelas NP e íons metálicos. Para além da concentração, a natureza da NOM também desempenha um papel importante na remoção de TiO<sub>2</sub>-NP, necessitando as águas hidrofóbicas, para a mesma concentração de NOM, maior dose de coagulante para obter remoções semelhantes de Ti (Sousa et al., 2017). Acresce que, após a “zona de coagulação efetiva”, o excesso de coagulante promove a re-estabilização das TiO<sub>2</sub>-NP diminuindo a eficiência de remoção (Sousa et al., 2017). Esses resultados demonstram que durante o processo de coagulação, o comportamento das NP é governado pelos mesmos mecanismos que controlam a estabilidade coloidal.

A remoção de nanopartículas por C/F/S também está associada a propriedades como a dissolução e revestimento de NP, tendo alguns estudos verificado a presença do metal depois do processo de C/F/S otimizado, designadamente na remoção de Ag-NP, TiO<sub>2</sub>-NP e ZnO-NP (Chalew et al., 2013; Kinsinger et al., 2015; Sun et al., 2013). No estudo de Kinsinger et al. (2015), o revestimento de TiO<sub>2</sub>-NP teve pouco impacto na remoção de NP por C/F/S quando comparado

com as NP não revestidas, apesar da presença do revestimento ter resultado num aumento das interações entre a NOM e a superfície das NP e aumento repulsão eletrostática. No entanto, Salih et al. (2019) referem que alguns revestimentos influenciaram a remoção de Ag-NP por C/F/S, designadamente nas Ag-NP revestidas de citrato. O mecanismo considerado de remoção das Ag-NP e TiO<sub>2</sub>-NP revestidas foi *sweep coagulation* no qual o coagulante forma um precipitado que se deposita por gravidade e arrasta partículas finas com eles (Salih et al., 2019; Kinsinger et al., 2015).

#### 4.2.2 Filtração por Areia e Carvão Ativado

A maioria dos estudos realizados sobre a remoção de NP concentrou-se na filtração com areia no meio filtrante (Chowdhury et al., 2011; Salih et al., 2019). A remoção de NP em meio filtrante de areia mostra a importância da química da solução e seus efeitos nas interações eletrostáticas entre as NP e a superfície da areia. A concentração de NP, caudal, pH e força iónica da solução têm impacto na agregação de NP e, conseqüentemente, na retenção de NP por filtração. Para otimizar a remoção de NP através de filtros, o pH deve estar próximo ao ponto isoelétrico para maior agregação ou a força iónica da água deve ser ajustada para um valor superior (Chowdhury et al., 2011; Salih et al., 2019). O aumento do caudal origina uma maior eluição de NP devido à quebra dos agregados, indicando que a filtração lenta da areia é mais apropriada para a remoção de NP de TiO<sub>2</sub> e Ag (Chowdhury et al., 2011; Salih et al., 2019). A C/F/S associada à filtração por areia aumentou a remoção das Ag-NP revestidas, tendo as NP revestidas que formaram flocos maiores resultado numa maior remoção (Salih et al., 2019).

O uso de carvão ativado para remoção de NP da água já foi testado para Ag-NP (Suhartono & Syafiuddin, 2020; Syafiuddin et al., 2018), ZnO-NP e CuO-NP (Piplai et al., 2016) e Ag-NP, CuO-NP e TiO<sub>2</sub>-NP (Sousa & Ribau Teixeira, 2020a). Os mecanismos que governam a adsorção foram estudados através de modelos cinéticos. Assim, por exemplo, os carvões ativados de casca de coco e óleo de palma removem até 99,6 e 99,9% de Ag-NPs da água, sendo a remoção descrita por modelos cinéticos de primeira e segunda ordem (Suhartono & Syafiuddin, 2020; Syafiuddin et al., 2018). O mecanismo de interação entre as Ag-NPs e a superfície do carvão ativado foi a força eletrostática via ligação de Ag<sup>+</sup> com O<sup>-</sup> presente no carvão ativado para formar AgO (Syafiuddin et al., 2018). A adsorção de nanopartículas de ZnO e CuO em água desionizada revelou que é possível remover 91,3% e 95,6% de Zn e Cu (individualmente), respetivamente. Numa mistura coloidal destas duas NP, a remoção foi de 74,7% e 81,2% para Zn e Cu, respetivamente (Piplai et al., 2016). No tratamento C/F/S, seguido de carvão ativado em pó, as

eficiências de remoção de Ag, Cu e Ti foram superiores a 99%. Apenas ca. 3,0-2,9  $\mu\text{g Ag/L}$  e 2,0-2,5  $\mu\text{g Cu/L}$  foram detetados nas águas, enquanto que as concentrações de Ti ficaram abaixo do limite de deteção (Sousa & Ribau Teixeira, 2020a). Esta estratégia representa uma melhoria significativa no desempenho de C/F/S, já que o carvão ativado em pó atuou como adsorvente e também melhorou a sedimentabilidade dos agregados formados no processo C/F (Sousa & Ribau Teixeira, 2020a).

#### 4.2.3 *Filtração por Membranas*

A filtração por membranas é uma tecnologia promissora na remoção de NP. Esta tecnologia requer um pré-tratamento para minimizar a colmatação e os custos de operação, pelo que a C/F está muitas vezes associada à filtração por membranas. A remoção das  $\text{TiO}_2\text{-NP}$  da água por coagulação e microfiltração é influenciada pelo tamanho das NP. Assim, o estudo realizado por Zhang et al. (2017) verificou que suspensões de  $\text{TiO}_2\text{-NP}$  não coaguladas produziram concentrações de NP na água tratada por microfiltração mais baixas do que na água microfiltrada proveniente da coagulação. Tal ocorre porque a pré-coagulação e a sedimentação removem as NP de maior dimensão da água, aumentando a proporção de partículas menores que vão obstruir ou bloquear os poros da membrana, sugerindo-se que remoção de  $\text{TiO}_2\text{-NP}$  é mais eficiente por microfiltração direta do que por coagulação/sedimentação seguida da microfiltração (Zhang et al., 2017). Olabarrieta et al. (2018) consideraram que o mecanismo de remoção de  $\text{TiO}_2\text{-NP}$  deve-se à formação de uma camada na superfície da membrana, que permite a remoção mesmo para filtros com poros maiores que  $\text{TiO}_2\text{-NP}$ . Neste estudo foi demonstrado que a ultrafiltração e a microfiltração foram comparáveis na remoção de  $\text{TiO}_2\text{-NP}$ , acima de 95%, para fluxos de permeado semelhantes. No entanto, estes autores referem que a ultrafiltração foi mais promissora do que a microfiltração porque permitiu tempos de operação mais longos entre os ciclos de retrolavagem. A ultrafiltração após C/F/S foi também testada para remover  $\text{TiO}_2\text{-NP}$  e  $\text{CuO-NP}$ , com resultados de  $\cong 100\%$  de remoção para elevadas taxas de recuperação, 90% (Sousa & Ribau Teixeira, 2020a).

Um dos problemas identificados na filtração por membranas é a libertação de nanopartículas por destruição dos aglomerados na C/F (Salih et al., 2019, usando Ag-NP) ou por rompimento da membrana (Olabarrieta et al., 2018, usando  $\text{TiO}_2\text{-NP}$ ). Há também a possibilidade de dissolução do metal das nanopartículas que, devido ao seu reduzido tamanho, poderá passar os poros das membranas de microfiltração ou ultrafiltração, conforme demonstrado em Sousa & Ribau Teixeira, (2020a). Desta forma, foi testada a nanofiltração para remoção simultânea de

Ag-NP e prata dissolvida (Ag) libertada de Ag-NP (Sousa & Ribau Teixeira, 2015). Ambos foram eficientemente removidos da água (remoções superiores a 92%), mas a Ag total dissolvida no permeado aumenta com a força iônica da solução, pois o potencial zeta diminui o que promove uma redução da espessura da dupla camada resultando em menores rejeições. O principal mecanismo de remoção de Ag-NP foi a exclusão de tamanho, enquanto a Ag dissolvida (resultado da dissolução de NP) foi removida por exclusão de tamanho e interações eletrostáticas devido à complexação com sais e matéria orgânica natural (Sousa & Ribau Teixeira, 2015).

Importa também avaliar se a remoção de NP afeta a qualidade da água tratada. No estudo realizado por Sousa & Ribau Teixeira (2020a) verificou-se que, no geral, a otimização dos processos para a remoção de NP (TiO<sub>2</sub>, CuO, Ag) não afetou a capacidade de remoção de outros compostos alvo como a turvação, carbono orgânico dissolvido, absorvância UV específica e alumínio.

## 5 Conclusões e Perspetivas futuras

---

Os avanços em nanotecnologia têm levado ao desenvolvimento de técnicas que exploram e melhoram as oportunidades da utilização de nanopartículas. As propriedades das nanopartículas, como a elevada área superficial em relação ao volume, alta seletividade, sensibilidade e reatividade, e elevada condutância e estabilidade química, resultam numa multiplicidade de aplicações.

A utilização de nanopartículas metálicas ou de óxidos metálicos no tratamento de águas tem-se revelado muito promissora nos processos de tratamento por adsorção, fotocatalise, filtração por membranas e desinfecção. No entanto, existem ainda algumas questões importantes para a sua aplicação à escala industrial, como a tendência das nanopartículas para formar aglomerados, a dificuldade da sua separação da água, a utilização de um espectro limitado da radiação solar de algumas NP no caso da fotocatalise, a dispersão uniforme de nanopartículas inorgânicas na matriz polimérica das membranas e a libertação de iões metálicos para as águas. Estas limitações têm sido alvo de inúmeros estudos e soluções para melhorar as propriedades das nanopartículas. De entre estas soluções destacam-se a funcionalização das superfícies das nanopartículas com diferentes ligantes e a fixação em suportes porosos. As propriedades magnéticas de alguns metais têm sido também apresentadas como soluções para separar nanopartículas da água e melhorar tratamentos baseados na fotodegradação.

O uso indiscriminado de nanopartículas metálicas em diversos produtos e com diversas aplicações origina a sua libertação no ambiente o que traz preocupações quanto aos riscos ecológicos e para a saúde humana. As ETAR são as principais barreiras na prevenção da entrada destes compostos no ambiente. A capacidade dos processos de tratamento de águas residuais de imobilizar ou remover nanomateriais depende da natureza química e física da partícula e do tempo de residência na ETAR. Os principais mecanismos de remoção das nanopartículas são a sorção e a agregação que ajuda na sedimentação e remoção de nanopartículas. Nas ETA, os processos convencionais C/F/S otimizados resultam numa maior agregação das nanopartículas, melhorando a sedimentação e conseqüente a sua remoção. Os processos de filtração por areia, carvão ativado ou membranas revelam-se também importantes na remoção destes compostos, sendo necessário otimizar os processos de tratamento para garantir uma eficiente remoção das NP sem pôr em causa a qualidade final da água.

O potencial de aplicação das nanopartículas é imenso. As propriedades fortemente relacionadas com a sua dimensão trazem aplicações tecnológicas inovadoras, mas também impõem grandes desafios futuros. A investigação da nanotecnologia aplicada ao tratamento de água está ainda confinada a estudos à escala laboratorial e à escala piloto, devido a dificuldades técnicas de quantificação e aos custos operacionais. Assim, é necessário desenvolver estudos à escala real, monitorizando e avaliando o impacto/risco destes materiais no ambiente e na saúde humana. A investigação futura deve assim concentrar-se em melhorar as características destes materiais, para que mais eficazmente possam ser usados no tratamento de águas; utilizar tecnologias verdes de fabricação de nanomateriais; reduzir os custos de produção e utilização das nanopartículas; e avaliar de forma abrangente a toxicidade. Relativamente aos processos de tratamento existentes nas ETAR e ETA, há necessidade de conhecer e compreender em detalhe os efeitos destes compostos nos processos de tratamento para maximizar a remoção e consequentemente diminuir a sua descarga no ambiente, mantendo a segurança da qualidade final da água.

A nanotecnologia no tratamento de águas irá basear-se em nanopartículas multifuncionais e multimetálicas que terão propriedades combinadas, como propriedades antimicrobianas, adsorvente e propriedades fotocatalíticas (por exemplo, nanocompósitos como ferro-CNT (magnéticos e fortes)). Da mesma forma, as membranas revestidas com nanocompósitos serão capazes de adsorver, separar, e ter capacidades fotocatalítica e antimicrobiana pelo que garantirão águas limpas e poderão ajudar na crise global de água doce.

Com o uso de processos de produção de nanomateriais de baixo custo e melhores estratégias de gestão dos riscos, por meio da implementação de regulamentos e políticas que rejam a nanotecnologia, originar-se-á um benefício generalizado resultante da utilização de nanomateriais no tratamento de águas.

## Referências Bibliográficas

- Akhavan, O., & Azimirad, R. (2009). Photocatalytic property of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanograin chains coated by TiO<sub>2</sub> nanolayer in visible light irradiation. *Applied Catalysis A: General* 369 (2009) 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.001>
- Aguilar-Pérez, K. M., Avilés-Castrillo, J. I., Ruiz-Pulido, G., Medina, D. I., Parra-Saldivar, R., & Iqbal, H. M. N. (2021). Nanoadsorbents in focus for the remediation of environmentally-related contaminants with rising toxicity concerns. *Science of The Total Environment*, 779, 146465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146465>
- Ambashta, R. D., & Sillanpää, M. (2010). Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1), 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.105>
- Arenas, L. R., Gentile, S. R., Zimmermann, S., & Stoll, S. (2020). Coagulation of TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> nanoparticles, and polystyrene nanoplastics in bottled mineral and surface waters. Effect of water properties, coagulant type, and dosage. *Water Environment Research*, 92(8), 1184–1194. <https://doi.org/10.1002/wer.1313>
- Asha, A. B., & Narain, R. (2020). Chapter 15 - Nanomaterials properties. In R. Narain (Ed.), *Polymer Science and Nanotechnology* (pp. 343–359). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00015-7>
- Bebianno, M. J., Rocha, T. L., Pinheiro, J. P., Ribau Teixeira, M., & Cassio, F. (2022). Ecosafety of nanomaterials in the aquatic environment. In *Toxicology of Nanoparticles and Nanomaterials in Human, Terrestrial and Aquatic Systems* (pp. 19–57). <https://doi.org/10.1002/9781119316329.ch2>
- Bel Hadjltaief, H., ben Ameer, S., da Costa, P., ben Zina, M., & Elena Galvez, M. (2018). Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Applied Clay Science*, 152, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.008>
- Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2010). Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts. *Waste Management*, 30(3), 504–520. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.012>
- Brunetti, G., Donner, E., Laera, G., Sekine, R., Scheckel, K. G., Khaksar, M., Vasilev, K., de Mastro, G., & Lombi, E. (2015). Fate of zinc and silver engineered nanoparticles in sewerage networks. *Water Research*, 77, 72–84. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.03.003>
- Chalew, T. E. A., Ajmani, A. G., Huang, H., & Schwab, K. J. (2013). Evaluating nanoparticle breakthrough during drinking water treatment. *Environmental Health Perspectives*, 121(10), 1161–1166. <https://doi.org/10.1289/ehp.1306574>
- Chauhan, G., González-González, R. B., & Iqbal, H. M. N. (2022). Bioremediation and decontamination potentials of metallic nanoparticles loaded nanohybrid matrices – A review. *Environmental Research*, 204, 112407. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112407>

- Chavali, M. S., Nikolova, M. P. (2019). Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Applied Sciences*, 1, 607. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0592-3>
- Chen, J., Tang, Y.-Q., Li, Y., Nie, Y., Hou, L., Li, X.-Q., & Wu, X.-L. (2014). Impacts of different nanoparticles on functional bacterial community in activated sludge. *Chemosphere*, 104, 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.082>
- Chen, Y., Su, Y., Zheng, X., Chen, H., & Yang, H. (2012). Alumina nanoparticles-induced effects on wastewater nitrogen and phosphorus removal after short-term and long-term exposure. *Water Research*, 46(14), 4379–4386. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.042>
- Chimupala, Y., Phromma, C., Yimklan, S., Semakul, N., & Ruankham, P. (2020). Dye wastewater treatment enabled by piezo-enhanced photocatalysis of single-component ZnO nanoparticles. *RSC Advances*, 10(48), 28567–28575. <https://doi.org/10.1039/D0RA04746E>
- Chowdhury, I., Hong, Y., Honda, R. J., & Walker, S. L. (2011). Mechanisms of TiO<sub>2</sub> nanoparticle transport in porous media: Role of solution chemistry, nanoparticle concentration, and flowrate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(2), 548–555. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.111>
- Costanza, R., de Groot, R., Braat, L., Kubiszewski, I., Fioramonti, L., Sutton, P., Farber, S., & Grasso, M. (2017). Twenty years of ecosystem services: How far have we come and how far do we still need to go? *Ecosystem Services*, 28, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2017.09.008>
- Das, S. K., Khan, Md. M. R., Parandhaman, T., Laffir, F., Guha, A. K., Sekaran, G., & Mandal, A. B. (2013). Nano-silica fabricated with silver nanoparticles: antifouling adsorbent for efficient dye removal, effective water disinfection and biofouling control. *Nanoscale*, 5(12), 5549–5560. <https://doi.org/10.1039/C3NR00856H>
- Dimapilis, E. A. S., Hsu, C.-S., Mendoza, R. M. O., & Lu, M.-C. (2018). Zinc oxide nanoparticles for water disinfection. *Sustainable Environment Research*, 28(2), 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.10.001>
- Donovan, A. R., Adams, C. D., Ma, Y., Stephan, C., Eichholz, T., & Shi, H. (2016). Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles during drinking water treatment. *Chemosphere*, 144, 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.081>
- el Saeed, A. M., El-Fattah, M. A., & Azzam, A. M. (2015). Synthesis of ZnO nanoparticles and studying its influence on the antimicrobial, anticorrosion and mechanical behavior of polyurethane composite for surface coating. *Dyes and Pigments*, 121, 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.037>
- Engates, K. E., & Shipley, H. J. (2011). Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: effect of particle size, solid concentration, and exhaustion. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(3), 386–395. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0382-3>

- Epelle, E. I.; Okoye, P. U.; Roddy, S.; Gunes, B.; Okolie, J.A. (2022). Advances in the applications of nanomaterials for wastewater treatment. *Environments*, 9, 141. <https://doi.org/10.3390/environments9110141>
- Erhayem, M., & Sohn, M. (2014). Stability studies for titanium dioxide nanoparticles upon adsorption of Suwannee River humic and fulvic acids and natural organic matter. *Science of The Total Environment*, 468–469, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.038>
- Esfahani, M. R., Aktij, S. A., Dabaghian, Z., Firouzjaei, M. D., Rahimpour, A., Eke, J., Escobar, I. C., Abolhassani, M., Greenlee, L. F., Esfahani, A. R., Sadmani, A., & Koutahzadeh, N. (2019). Nanocomposite membranes for water separation and purification: Fabrication, modification, and applications. *Separation and Purification Technology*, 213, 465–499. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.050>
- Fabrega, J., Renshaw, J. C., & Lead, J. R. (2009). Interactions of Silver Nanoparticles with *Pseudomonas putida* Biofilms. *Environmental Science & Technology*, 43(23), 9004–9009. <https://doi.org/10.1021/es901706j>
- Ferreira, A. M., Roque, É. B., Fonseca, F. V. da, & Borges, C. P. (2015). High flux microfiltration membranes with silver nanoparticles for water disinfection. *Desalination and Water Treatment*, 56(13), 3590–3598. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.1000977>
- Gehrke, I., Geiser, A., & Somborn-Schulz, A. (2015). Innovations in nanotechnology for water treatment. *Nanotechnology, Science and Applications*, 1. <https://doi.org/10.2147/NSA.S43773>
- Ghaedi, M., Heidarpour, Sh., Nasiri Kokhdan, S., Sahraie, R., Daneshfar, A., & Brazesh, B. (2012). Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process. *Powder Technology*, 228, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.04.030>
- Gomes, T., Pereira, C. G., Cardoso, C., Sousa, V. S., Ribau Teixeira, M., Pinheiro, J. P., & Bebianno, M. J. (2014). Effects of silver nanoparticles exposure in the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Environmental Research*, 101(1). <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2014.07.004>
- Gómez-Rivera, F., Field, J. A., Brown, D., & Sierra-Alvarez, R. (2012). Fate of cerium dioxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles in municipal wastewater during activated sludge treatment. *Bioresource Technology*, 108, 300–304. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.113>
- Hadef, F. (2018). An Introduction to Nanomaterials. In S. and L. E. Dasgupta Nandita and Ranjan (Ed.), *Environmental Nanotechnology: Volume 1* (pp. 1–58). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-76090-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-76090-2_1)
- Honda, R. J., Keene, V., Daniels, L., & Walker, S. L. (2014). Removal of TiO<sub>2</sub> nanoparticles During primary water treatment: Role of coagulant type, dose, and nanoparticle concentration. *Environmental Engineering Science*, 31(3), 127–134. <https://doi.org/10.1089/ees.2013.0269>
- Hou, L., Li, K., Ding, Y., Li, Y., Chen, J., Wu, X., & Li, X. (2012). Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH<sub>4</sub> reduction. *Chemosphere*, 87(3), 248–252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.042>

- Hou, L., Xia, J., Li, K., Chen, J., Wu, X., & Li, X. (2013). Removal of ZnO nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH<sub>4</sub> reduction. *Water Science and Technology* 67(2), 254-60. doi: 10.2166/wst.2012.530.
- Jarvie, H. P., Al-Obaidi, H., King, S. M., Bowes, M. J., Lawrence, M. J., Drake, A. F., Green, M. A., & Dobson, P. J. (2009). Fate of silica nanoparticles in simulated primary wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 43(22), 8622–8628. <https://doi.org/10.1021/es901399q>
- Jiang, S., Tang, C., Gong, Z., Zhang, Z., Wang, D., & Fan, M. (2020). Facile preparation of chitosan coated silver nanoparticles embedded cotton fabric for point-of-use water disinfection. *Materials Letters*, 277, 128256. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128256>
- Kaegi, R., Voegelin, A., Ort, C., Sinnet, B., Thalmann, B., Krismer, J., Hagendorfer, H., Elumelu, M., & Mueller, E. (2013). Fate and transformation of silver nanoparticles in urban wastewater systems. *Water Research*, 47(12), 3866–3877. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.060>
- Kajau, A., Motsa, M., Mamba, B. B., & Mahlangu, O. (2021). Leaching of CuO nanoparticles from PES ultrafiltration membranes. *ACS Omega*, 6(47), 31797–31809. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04431>
- Kanel, S. R., Nepal, D., Manning, B., & Choi, H. (2007). Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. *Journal of Nanoparticle Research*, 9(5), 725–735. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9225-7>
- Karimi, F., Ayati, A., Tanhaei, B., Sanati, A. L., Afshar, S., Kardan, A., Dabirifar, Z., & Karaman, C. (2022). Removal of metal ions using a new magnetic chitosan nano-bio-adsorbent; A powerful approach in water treatment. *Environmental Research*, 203, 111753. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111753>
- Khan, S. A., Jain, M., Pandey, A., Pant, K. K., Ziora, Z. M., Blaskovich, M. A. T., Shetti, N. P., & Aminabhavi, T. M. (2022). Leveraging the potential of silver nanoparticles-based materials towards sustainable water treatment. *Journal of Environmental Management*, 319, 115675. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115675>
- Khodakarami, M., & Bagheri, M. (2021). Recent advances in synthesis and application of polymer nanocomposites for water and wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126404. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126404>
- King, S. M., Jarvie, H. P., Bowes, M. J., Gozzard, E., Lawlor, A. J., & Lawrence, M. J. (2015). Exploring controls on the fate of PVP-capped silver nanoparticles in primary wastewater treatment. *Environ. Sci.: Nano*, 2(2), 177–190. <https://doi.org/10.1039/C4EN00151F>
- Kinsinger, N., Honda, R., Keene, V., & Walker, S. L. (2015). Titanium dioxide nanoparticle removal in primary prefiltration stages of water treatment: Role of coating, natural organic matter, source water, and solution chemistry. *Environmental Engineering Science*, 32(4), 292–300. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0288>
- Kiser, M. A., Ladner, D. A., Hristovski, K. D., & Westerhoff, P. K. (2012). Nanomaterial transformation and association with fresh and freeze-dried wastewater activated sludge:

- Implications for testing protocol and environmental fate. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 7046–7053. <https://doi.org/10.1021/es300339x>
- Kiser, M. A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Pérez-Rivera, J., & Hristovski, K. (2009). Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. *Environmental Science & Technology*, 43(17), 6757–6763. <https://doi.org/10.1021/es901102n>
- Kumar, M., Singh Dosanjh, H., Sonika, Singh, J., Monir, K., & Singh, H. (2020). Review on magnetic nanoferrites and their composites as alternatives in waste water treatment: synthesis, modifications and applications. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(3), 491–514. <https://doi.org/10.1039/C9EW00858F>
- Kumar, N., & Kumbhat, S. (2016). Introduction. In *Essentials in Nanoscience and Nanotechnology* (pp. 1–28). <https://doi.org/10.1002/9781119096122.ch1>
- Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research*, 88, 428–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- Li, L., Hartmann, G., Döblinger, M., & Schuster, M. (2013). Quantification of nanoscale silver particles removal and release from municipal wastewater treatment plants in Germany. *Environmental Science & Technology*, 47(13), 7317–7323. <https://doi.org/10.1021/es3041658>
- Limbach, L. K., Bereiter, R., Müller, E., Krebs, R., Gälli, R., & Stark, W. J. (2008). Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: Influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency. *Environmental Science & Technology*, 42(15), 5828–5833. <https://doi.org/10.1021/es800091f>
- Lin, S., Huang, R., Cheng, Y., Liu, J., Lau, B. L. T., & Wiesner, M. R. (2013). Silver nanoparticle-alginate composite beads for point-of-use drinking water disinfection. *Water Research*, 47(12), 3959–3965. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.005>
- Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga, M. v, Li, D., & Alvarez, P. J. J. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research*, 42(18), 4591–4602. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.015>
- Lombi, E., Donner, E., Tavakkoli, E., Turney, T. W., Naidu, R., Miller, B. W., & Scheckel, K. G. (2012). Fate of zinc oxide nanoparticles during anaerobic digestion of wastewater and post-treatment processing of sewage Sludge. *Environmental Science & Technology*, 46(16), 9089–9096. <https://doi.org/10.1021/es301487s>
- Magaña-López, R., Zaragoza-Sánchez, P. I., Jiménez-Cisneros, B. E., & Chávez-Mejía, A. C. (2021). The use of TiO<sub>2</sub> as a disinfectant in water sanitation applications. *Water*, 13(12). <https://doi.org/10.3390/w13121641>
- Malhotra, B. D., & Ali, Md. A. (2018). Chapter 1 - Nanomaterials in Biosensors: Fundamentals and Applications. In B. D. Malhotra & Md. A. Ali (Eds.), *Nanomaterials for Biosensors* (pp. 1–74). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44923-6.00001-7>

- Ma, R., Levard, C., Judy, J. D., Unrine, J. M., Durenkamp, M., Martin, B., Jefferson, B., & Lowry, G. V. (2014). Fate of zinc oxide and silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant and in processed biosolids. *Environmental Science & Technology*, *48*(1), 104–112. <https://doi.org/10.1021/es403646x>
- Mehrizad, A., Zare, K., Aghaie, H., & Dastmalchi, S. (2012). Removal of 4-chloro-2-nitrophenol occurring in drug and pesticide waste by adsorption onto nano-titanium dioxide. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *9*(2), 355–360. <https://doi.org/10.1007/s13762-012-0038-6>
- MiarAlipour, S., Friedmann, D., Scott, J., & Amal, R. (2018). TiO<sub>2</sub>/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. *Journal of Hazardous Materials*, *341*, 404–423. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.070>
- Mollahosseini, A., Rahimpour, A., Jahamshahi, M., Peyravi, M., & Khavarpour, M. (2012). The effect of silver nanoparticle size on performance and antibacteriability of polysulfone ultrafiltration membrane. *Desalination*, *306*, 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.08.035>
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Ribau Teixeira, M., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., & Crini, G. (2021). Emerging contaminants: Analysis, aquatic compartments and water pollution. In N. Morin-Crini, E. Lichtfouse, & G. Crini (Eds.), *Emerging Contaminants Vol. 1: Occurrence and Impact* (pp. 1–111). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-69079-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-69079-3_1)
- Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Liu, G., Balaram, V., Ribeiro, A. R. L., Lu, Z., Stock, F., Carmona, E., Ribau Teixeira, M., Picos-Corrales, L. A., Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., Li, C., Pandey, A., Hocquet, D., Torri, G., & Crini, G. (2022). Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *20*(4), 2311–2338. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01447-4>
- Morsi, R. E., Alsabagh, A. M., Nasr, S. A., & Zaki, M. M. (2017). Multifunctional nanocomposites of chitosan, silver nanoparticles, copper nanoparticles and carbon nanotubes for water treatment: Antimicrobial characteristics. *International Journal of Biological Macromolecules*, *97*, 264–269. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.032>
- Mudhoo, A., Sillanpää, M. (2021). Magnetic nanoadsorbents for micropollutant removal in real water treatment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *19*, 4393–4413. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01289-6>
- Mustapha, S., Tijani, J. O., Ndamitso, M. M., Abdulkareem, S. A., Shuaib, D. T., Mohammed, A. K., & Sumaila, A. (2020). The role of kaolin and kaolin/ZnO nanoadsorbents in adsorption studies for tannery wastewater treatment. *Scientific Reports*, *10*(1), 13068. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69808-z>
- Nagar, A., & Pradeep, T. (2020). Clean Water through Nanotechnology: Needs, Gaps, and Fulfillment. *ACS Nano*, *14*(6), 6420–6435. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01730>
- NanotechnologyEPA'sGroup. (2007). *Nanotechnology White Paper. EPA 100/B-07/001. EPA's Science Policy Council. U.S.A.* Na internet em

[https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-01/documents/nanotechnology\\_whitepaper.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-01/documents/nanotechnology_whitepaper.pdf), acedido a 20/01/2023

- Naseem, T., & Durrani, T. (2021). The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3, 59–75. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2020.12.001>
- Neikov, O.D., & Yefimov, N.A. (2019). Chapter 9 – Nanopowders. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders, 271-311. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00009-9>
- Nguyen, C. H., Tran, M. L., Tran, T. T. V., & Juang, R.-S. (2020). Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO<sub>2</sub>/ZnO/rGO composites. *Separation and Purification Technology*, 232, 115962. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115962>
- Olabarrieta, J., Monzón, O., Belaustegui, Y., Alvarez, J.-I., & Zorita, S. (2018). Removal of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from water by low pressure pilot plant filtration. *Science of The Total Environment*, 618, 551–560. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.003>
- Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Z., & Zheng, s. (2009). Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal*, 151(1–3), 19-29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.036>
- Park, C. M., Chu, K. H., Her, N., Jang, M., Baalousha, M., Heo, J., & Yoon, Y. (2017). Occurrence and removal of engineered nanoparticles in drinking water treatment and wastewater treatment processes. *Separation & Purification Reviews*, 46(3), 255–272. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1260588>
- Park, H.-J., Kim, H. Y., Cha, S., Ahn, C. H., Roh, J., Park, S., Kim, S., Choi, K., Yi, J., Kim, Y., & Yoon, J. (2013). Removal characteristics of engineered nanoparticles by activated sludge. *Chemosphere*, 92(5), 524–528. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.020>
- Parsai, T., & Kumar, A. (2020). Tradeoff between risks through ingestion of nanoparticle contaminated water or fish: Human health perspective. *Science of The Total Environment*, 740, 140140. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140140>
- Peters, R. J. B., van Bommel, G., Milani, N. B. L., den Hertog, G. C. T., Undas, A. K., van der Lee, M., & Bouwmeester, H. (2018). Detection of nanoparticles in Dutch surface waters. *Science of The Total Environment*, 621, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.238>
- Piplai, T., Kumar, A., & Alappat, B. J. (2016). Removal of mixture of ZnO and CuO nanoparticles (NPs) from water using activated carbon in batch kinetic studies. *Water Science and Technology*, 75(4), 928–943. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.521>
- Pokropivny, V. V., & Skorokhod, V. V. (2007). Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C*, 27(5), 990–993. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>
- Polesela, F., Farkas, J., Kjos, M., Carvalho, P.A., Flores-Alsina, X., Gernaey, K.V., Hansen, S.F., Plósz, B.G., Booth, A.M. (2018). Occurrence, characterisation and fate of (nano)particulate Ti and Ag in two Norwegian wastewater treatment plants. *Water Research*, 141, 19–31.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.065>

- Prajitha, N., Athira, S. S., & Mohanan, P. V. (2019). Bio-interactions and risks of engineered nanoparticles. *Environmental Research*, 172, 98–108.  
[/https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.02.003](https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.02.003)
- Puay, N.-Q., Qiu, G., & Ting, Y.-P. (2015). Effect of Zinc oxide nanoparticles on biological wastewater treatment in a sequencing batch reactor. *Journal of Cleaner Production*, 88, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.081>
- Kumar, U., Hassan, J. Z., Bhatti, R. A., Raza, A., Nazir, G., Nabgan, W., & Ikram, M. (2022). Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles. *Journal of Materials Science & Technology*, 131, 122–166. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.020>
- Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X., & Li, Z. (2021). Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A Review. *Nanomaterials*, 11(7), 1804. <https://doi.org/10.3390/nano11071804>
- Ribau Teixeira, M., Rosa, M. J., & Nyström, M. (2005). The role of membrane charge on nanofiltration performance. *Journal of Membrane Science*, 265(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.04.046>
- Rikta, S. Y. (2019). 9 - Application of Nanoparticles for Disinfection and Microbial Control of Water and Wastewater. In A. Ahsan & A. F. Ismail (Eds.), *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment* (pp. 159–176). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813902-8.00009-5>
- Rocha, T. L., Gomes, T., Pinheiro, J. P., Sousa, V. S., Nunes, L. M., Ribau Teixeira, M., & Bebianno, M. J. (2015). Toxicokinetics and tissue distribution of cadmium-based Quantum Dots in the marine mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Environmental Pollution*, 204. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.05.008>
- Saleh, T. A., & Gupta, V. K. (2016). Chapter 4 - Synthesis, Classification, and Properties of Nanomaterials. In T. A. Saleh & V. K. Gupta (Eds.), *Nanomaterial and Polymer Membranes* (pp. 83–133). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804703-3.00004-8>
- Salih, H. H. M., el Badawy, A. M., Tolaymat, T. M., & Patterson, C. L. (2019). Removal of stabilized silver nanoparticles from surface water by conventional treatment processes. *Advances in Nanoparticles*, 08(02), 21–35. <https://doi.org/10.4236/anp.2019.82002>
- Serpone, N., & Emeline, A. V. (2002). Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. *International Journal of Photoenergy*, 4, 943970. <https://doi.org/10.1155/S1110662X02000144>
- Shnoudeh, A. J., Hamad, I., Abdo, R. W., Qadumii, L., Jaber, A. Y., Surchi, H. S., & Alkelany, S. Z. (2019). Chapter 15 - Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles. In R. K. Tekade (Ed.), *Biomaterials and Bionanotechnology* (pp. 527–612). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814427-5.00015-9>
- Sousa, V. S., Corniciuc, C., & Ribau Teixeira, M. (2017). The effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles removal on drinking water quality produced by conventional treatment C/F/S. *Water Research*, 109. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.030>

- Sousa, V. S., & Ribau Teixeira, M. (2020a). Conventional water treatment improvement through enhanced conventional and hybrid membrane processes to remove Ag, CuO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles mixture in surface waters. *Separation and Purification Technology*, 248. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117047>
- Sousa, V. S., & Ribau Teixeira, M. (2020b). Metal-based engineered nanoparticles in the drinking water treatment systems: A critical review. *Science of the Total Environment*, 707. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136077>
- Sousa, V. S., & Ribau Teixeira, M. (2020c). Removal of a mixture of metal nanoparticles from natural surface waters using traditional coagulation process. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101285. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101285>
- Sousa, V. S., & Ribau Teixeira, M. (2015). Silver nanoparticles separation from the water using nanofiltration membranes: The role of mono- divalent salts and NOM. *Separation and Purification Technology*, 149. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.036>
- Sousa, V. S., & Ribau Teixeira, M. (2013). Aggregation kinetics and surface charge of CuO nanoparticles: The influence of pH, ionic strength and humic acids. *Environmental Chemistry*, 10(4). <https://doi.org/10.1071/EN13001>
- Sousa, V. S., Santos, C., & Ribau Teixeira, M. (2012). Nanofiltration ability to remove copper oxide and silver nanoparticles: The role of surface charge and size. *Procedia Engineering*, 44. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.046>
- Suhartono, S., & Syafiuddin, A. (2020). A proposed activated carbon for the removal of silver nanoparticles from water environment. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 10(3), 5478–5483. <https://doi.org/10.33263/BRIAC103.478483>
- Sun, Q., Li, Y., Tang, T., Yuan, Z., & Yu, C.-P. (2013). Removal of silver nanoparticles by coagulation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 414–420. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.066>
- Syafiuddin, A., Salmiati, S., Hadibarata, T., Kueh, A. B. H., Salim, M. R., & Zaini, M. A. A. (2018). Silver Nanoparticles in the Water Environment in Malaysia: Inspection, characterization, removal, modelling, and future perspective. *Scientific Reports*, 8(1), 986. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19375-1>
- Tang, Y., Zhang, G., Liu, C., Luo, S., Xu, X., Chen, L., & Wang, B. (2013). Magnetic TiO<sub>2</sub>-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.053>
- Tarannum, N., Divya, & Gautam, Y. K. (2019). Facile green synthesis and applications of silver nanoparticles: a state-of-the-art review. *RSC Adv.*, 9(60), 34926–34948. <https://doi.org/10.1039/C9RA04164H>
- Tiede, K., Hanssen, S. F., Westerhoff, P., Fern, G. J., Hankin, S. M., Aitken, R. J., Chaudhry, Q., & Boxall, A. B. A. (2016). How important is drinking water exposure for the risks of engineered nanoparticles to consumers? *Nanotoxicology*, 10(1), 102–110. <https://doi.org/10.3109/17435390.2015.1022888>

- Turan, N. B., Erkan, H. S., Engin, G. O., & Bilgili, M. S. (2019). Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity—A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 130, 238–249. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.08.014>
- Uddin, Md. J., & Jeong, Y.-K. (2022). Application of magnesium ferrite nanomaterials for adsorptive removal of arsenic from water: Effects of Mg and Fe ratio. *Chemosphere*, 307, 135817. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135817>
- UN (2022). *Water Scarcity*. United Nations (UN). <https://www.unwater.org/water-facts/water-scarcity>
- van Goethem, T., & van Zanden, J. L. (2021). Biodiversity trends in a historical perspective. In *How Was Life? New Perspectives on Well-being and Global Inequality since 1820: Vol. II*. OECD.
- Vargues, F., Brion, M. A., Rosa da Costa, A. M., Moreira, J. A., & Ribau Teixeira, M. (2020). Development of a magnetic activated carbon adsorbent for the removal of common pharmaceuticals in wastewater treatment. *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03029-9>
- Wang, S., Liu, Z., Wang, W., & You, H. (2017). Fate and transformation of nanoparticles (NPs) in municipal wastewater treatment systems and effects of NPs on the biological treatment of wastewater: a review. *RSC Adv.*, 7(59), 37065–37075. <https://doi.org/10.1039/C7RA05690G>
- Wang, Y., Westerhoff, P., & Hristovski, K. D. (2012). Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C60 (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes. *Journal of Hazardous Materials*, 201–202, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.086>
- Wen, Y., Yuan, J., Ma, X., Wang, S., & Liu, Y. (2019). Polymeric nanocomposite membranes for water treatment: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17(4), 1539–1551. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00895-9>
- Westerhoff, P., Song, G., Hristovski, K., & Kiser, M. A. (2011). Occurrence and removal of titanium at full scale wastewater treatment plants: implications for TiO<sub>2</sub> nanomaterials. *J. Environ. Monit.*, 13(5), 1195–1203. <https://doi.org/10.1039/C1EM10017C>
- WHO. (2022, March 21). *Drinking-water*. World Health Organization (WHO). <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
- WHO/UNICEF. (2019, June 16). *Joint Monitoring Program for Water Supply, Sanitation and Hygiene (JMP) - Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017*. World Health Organization (WHO) / UNICEF. <https://www.unwater.org/publications/who/unicef-joint-monitoring-program-water-supply-sanitation-and-hygiene-jmp-progress>
- Wu, S., Zhang, S., Gong, Y., Shi, L., & Zhou, B. (2020). Identification and quantification of titanium nanoparticles in surface water: A case study in Lake Taihu, China. *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121045. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121045>
- Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G. X., & Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A

review. *Science of The Total Environment*, 424, 1–10.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>

Ying, Y., Ying, W., Li, Q., Meng, D., Ren, G., Yan, R., & Peng, X. (2017). Recent advances of nanomaterial-based membrane for water purification. *Applied Materials Today*, 7, 144–158. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.02.010>

Zhang, C., Lohwacharin, J., & Takizawa, S. (2017). Effect of Ions on Removal of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Coagulation and Microfiltration. *Environmental Engineering Science*, 35(5), 420–429. <https://doi.org/10.1089/ees.2017.0057>