

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOFILTRO
CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO NA
RETENÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Robson Dalla Nora

Santa Maria, RS, Brasil

2015

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOFILTRO CONTENDO
NANOTUBOS DE CARBONO NA RETENÇÃO DE
CONTAMINANTES EM ÁGUA**

Robson Dalla Nora

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Área de concentração em Engenharia Agroambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Agrícola.

Orientador: Prof. Ph.D. Alexandre Swarowsky

Santa Maria, RS, Brasil

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Dalla Nora, Robson Síntese e aplicação de nanofiltro contendo nanotubos de carbono na retenção de contaminantes em água / Robson Dalla Nora.-2015.

52 f.; 30cm

Orientador: Alexandre Swarowsky

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, RS, 2015

1. Filtragem 2. Nanofiltro 3. Benzotiofeno 4. Agrotóxicos I. Swarowsky, Alexandre II. Título.

© 2015

Todos os direitos autorais reservados a Robson Dalla Nora. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação do autor.

E-mail: dallanorarobe@gmail.com

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado**

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOFILTRO CONTENDO
NANOTUBOS DE CARBONO NA RETENÇÃO DE CONTAMINANTES
EM ÁGUA**

elaborada por
Robson Dalla Nora

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Agrícola

COMISSÃO EXAMINADORA:

Alexandre Swarowsky, Ph.D. (UNIFRA)
(Presidente/Orientador)

Marcio Mazutti, Dr. (UFSM)

Sergio Roberto Mortari, Dr. (UNIFRA)

Santa Maria, 05 de junho de 2015.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho...

...ao meu falecido pai, Waldomiro José Dalla Nora que sempre me apoiou e incentivou nos estudos. Lutamos contra uma doença grave, ela nos superou, pode até nos ter afastado, mas um dia iremos nos encontrar. Obrigado por tudo, a saudade é grande...

...a minha mãe, Nilva Eloá de Souza Dalla Nora, uma guerreira e exemplo de ser humano, amo-te.

...aos meus irmãos Marcos Dalla Nora, Mateus Dalla Nora e Laís Dalla Nora, pelo companheirismo, amizade e por me aturarem nos momentos de estresse devido aos trabalhos da Pós-graduação.

AGRADECIMENTOS

Dedico meus agradecimentos à todos que de alguma forma colaboraram com a realização deste trabalho:

✓ A Deus, pela saúde, sabedoria e principalmente pela família que tenho.

✓ Ao meu orientador Alexandre Swarowsky pela dedicação, companheirismo, respeito e disponibilidade de me atender. Mas principalmente pela amizade e por proporcionar a oportunidade de realizar o mestrado.

✓ Ao professor Sergio Roberto Mortari pela ajuda e dedicação ao longo desta caminhada, muitas vezes sacrificando até seus momentos de lazer. Por profissionais como este que vale a pena se dedicar e quem sabe um dia possamos ser colegas de profissão. Obrigado por tudo.

✓ Aos professores Fernando Machado, Noeli Júlia Schüssler e Marcio Mazutti, que colaboraram para minha dissertação.

✓ À Gabriel Kaufmann pela ajuda e pelas análises feita no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) – UFRGS.

✓ A Universidade Federal de Santa Maria, em especial ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola (PPGEA).

✓ A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido.

✓ A todos os Professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Agrícola (PPGEA) por todo o conhecimento transmitido.

✓ Ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) – UFRGS pelas análises.

✓ Ao LARP – UFSM pelas realização das análises de resíduos de agrotóxicos.

“Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser um homem de valor”

(Albert Einstein)

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola
Universidade Federal de Santa Maria

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOFILTRO CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO NA RETENÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA

AUTOR: ROBSON DALLA NORA

ORIENTADOR: ALEXANDRE SWAROWSKY

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 04 de Junho de 2015.

Este trabalho teve como objetivo utilizar Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPM) para a confecção de nanofiltros para remoção de contaminantes em água, bem como testar o nanofiltro fabricado na remoção de Benzotiofeno e agrotóxicos presentes em água. O estudo foi realizado em dois capítulos. No primeiro capítulo foi desenvolvido e caracterizado o nanofiltro. Para desenvolver o nanofiltro, foram utilizados os seguintes materiais: Quitosana, Polietileno Glicol 6000 K, Hidróxido de Sódio (NaOH), Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), Ácido Acético Glacial e NTCPM. Em Sua caracterização foram realizadas as seguintes análises: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman, método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) e Fluxo Permeado. No segundo capítulo, a eficiência na remoção de Benzotiofeno e agrotóxicos pelo nanofiltro foi testada. Para isto, a atividade experimental foi dividida em duas etapas: uma filtração com Benzotiofeno e outra filtração com agrotóxicos. Para filtração com benzotiofeno, foi preparada uma solução com concentração de $0,79 \pm 0,02$ mmol em triplicata, onde 5 amostras com mesma concentração foram filtradas por 3 nanofiltros semelhantes. Para a filtração dos agrotóxicos, foi preparada uma solução 10,0 mL da solução estoque $1000,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Imazapique, Imazetapir, Imidacloprido, Pirazolsulfuron Etilico. Para análise dos agrotóxicos foi utilizado a Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas em série (UHPLC-MS/MS). As condições cromatográficas foram estabelecidas pelo LARP-UFSM. A partir dos resultados obtidos, sobre a caracterização, pode-se afirmar que o filtro se caracteriza por baixa permeabilidade e raio médio dos poros com 15 \AA . Os nanotubos de carbono são mantidos após processo de fabricação e o nanofiltro poderia ser usado para remoção de contaminantes na água. Já para os resultados de eficiência, o nanofiltro remove o Benzotiofeno presente em água com alta eficiência. Além disso, o nanofiltro remove agrotóxicos em água mesmo com concentrações 10 vezes acima da encontrada em ambiente natural.

Palavras-chave: Benzotiofeno. Agrotóxicos. Filtração.

ABSTRACT

Master's Dissertation
Graduate Program in Agricultural Engineering
Federal University of Santa Maria

SYNTHESIS AND APPLICATION OF CARBON NANOTUBES NANOFILTER ON RETENTION CONTAMINANTS IN WATER

AUTHOR: ROBSON DALLS NORA

SUPERVISOR: ALEXANDRE SWAROWSKY

Defense Place and Date: Santa Maria, June 4, 2015.

This work aimed to use Multiple Walls Nanotubes (MWNT) in order to synthesize a nanofilter to remove water contaminants and to test the nanofilter manufactured in removing Benzothiophene and pesticides present in water. The study was conducted in two stages. In the first step the nanofilter was developed and characterized. To develop the filter, the following materials were used: Chitosan, Polyethylene Glycol 6000 K, Sodium Hydroxide (NaOH), Sodium Dodecyl Sulphate (SDS), Acetic Acid Glacial and MWNT. To characterize the filter was performed: Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman spectroscopy, the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET) method Barrett, Joyner and Halenda (BJH) and permeate flow. In the second step, removal efficiency of benzothiophene and pesticides by the nanofilter was tested. For this experimental activity, it was split into two steps: filtering with benzothiophene and other pesticides. For filtering with benzothiophene, it was prepared a solution with a concentration of 0.79 ± 0.02 mmol in triplicate, where 5 samples were filtered with the same concentration of 3 similar nanofilters. For the filtering of pesticides, it was prepared one stock solution of 10.0 mL (1000.0 mg L^{-1}) Imazapic, Imazethapyr, Imidacloprid, Ethyl Pirazolsulfuron). For pesticide analysis, it was used the Ultra Efficiency Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry in series (UHPLC-MS / MS). The chromatographic conditions were established by LARP-UFSM. From the results obtained on the characterization, it can be said that the filter is characterized by low permeability and average pore radius of 15 \AA^0 . Carbon nanotubes are maintained after the manufacturing process and nanofilter may be used for removal of contaminants in water. As for the results of efficiency, nanofilter remove benzothiophene present in water with high efficiency. In addition, the nanofilter removes pesticides in water even at concentrations 10 times higher than those found in natural environment.

Key words: Benzothiophene. Pesticides. Filtering.

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO I. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NANOFILTER FROM CARBON NANOTUBES FOR REMOVAL OF CONTAMINANTS IN WATER

Fig. 1. (A) Image produced nanofilter in this work. (B) Photomicrograph of the upper surface of the nanofilter obtained by Raman spectroscopy.	25
Fig. 2. SEM photomicrographs of the nanofilter manufactured A) Photomicrograph of the upper surface, B) and C) Photomicrographs pore size.	26
Fig. 3. Spectrum Raman of the nanofilters samples.	27
Fig. 4 (a) Isotherms curve of adsorption and desorption. (b) Distribution of the nanofilter pore size.	28

ARTIGO II. APPLICATION OF A NANOFILTER TO REMOVAL OF PESTICIDES AND BENZOTHIOPHENE IN WATER.

Fig. 1. Chemical structures benzothiophene and pesticides	36
Fig. 2. Initial chromatogram of the pesticides studied before passing by nanofilters	39
Fig. 3. Comparative results between three similar nanofilters in removal of imazapic, imidacloprid, imazethapyr and ethyl pirazosulfuron	41
Fig. 4. Nanofilter efficiency of the removal of Benzothiophene	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joymer e Halenda
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ED	Eletrodíálise
ETA	Estação de tratamento de água
IAs	Ingrediente ativos
Kow	Coefficiente de partição octanol-água
LARP	Laboratório de Resíduos e Pesticidas
MF	Microfiltração
MWNT	Multi walled nanotubes
NF	Nanofiltração
NTC	Nanotubos de Carbono
NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
OR	Osmose reversa
PSM	Processos de separação por membranas
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
UF	Ultrafiltração
UFMS	Universidade Federal de Santa Maria
UHPLC – MS/MS	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas em série

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	13
ARTIGO I - SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NANOFILTER FROM CARBON NANOTUBES FOR REMOVAL OF CONTAMINANTS IN WATER	19
Resumo	19
Abstract	20
1 INTRODUCTION	21
2 EXPERIMENTAL	22
2.1 Materials	22
2.2 Functionalization MWNT with Sodium Dodecyl Sulfate	22
2.3 Nanofilter preparation	22
2.4 Characterization of the nanofilter	23
2.4.1 Morphology	23
2.4.1.1 Scanning electron microscopy (SEM)	23
2.4.1.2 Raman spectroscopy	23
2.4.1.3 Texture property	23
2.4.2 Flow permeated	24
3 RESULTS E DISCUSSION	24
3.1 Nanofilter obtained	24
3.2 BJH e BET	27
3.3 Permeated flow	29
4 CONCLUSION	29
REFERENCES	30
ARTIGO 2 - APPLICATION OF A NANOFILTER TO REMOVAL OF PESTICIDES AND BENZOTHIOPHENE IN WATER	33
Resumo	33
Abstract	34
1 INTRODUTCION	35
2 EXPERIMENTAL	37
2.1 Materials	37
2.2 Benzotiofeno	37
2.3 Functionalization MWNT with Sodium Dodecyl Sulfate	38
2.4 Nanofilters and filtering system	38
2.5 Test with Benzothiophene and filtering	38
2.6 Test with pesticides	39
2.7 Analysis de pesticides	40
3 RESULTS E DISCUSSION	40
3.1 Benzothiophene pesticides	40
3.1 Benzothiophene removal	42
4 CONCLUSION	43

REFERENCES	44
DISCUSSÃO	47
CONCLUSÃO	49
REFERÊNCIAS	50

INTRODUÇÃO GERAL

A água é um recurso natural renovável que está sendo considerado limitado (água potável). Devido ao crescimento populacional desenfreado, somada a expansão agrícola, industrial e urbana, muitos dos mananciais utilizados para o consumo humano estão cada vez mais poluídos e deteriorados seja pela falta de controle, tratamento e disposição final de esgotos ou até mesmo a disposição inadequada dos resíduos sólidos (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 2002). No âmbito agrícola, surgem contaminantes prejudiciais ao meio ambiente, como por exemplo os pesticidas (imazapique, imazetapir, imidacloprido, pirazolsulfuron etílico, atrazina, azinsulfuron, azoxistrobina e carbofurano) e óleo diesel.

Pesticidas são grupos de substâncias químicas utilizadas na agricultura e em animais para controlar pestes e doenças (RAVEN; BERG; JONHSON, 1995). A extensa utilização de pesticidas (SILVA; COSTA, 2012), resulta no excesso destes no meio ambiente e compromete a qualidade da água. Considerando que a maioria deles são tóxicos e podem acumular concentrações no organismo de animais e do ser humano, estão associados a diversas doenças (SILVA; FAY, 2004). Resíduos de pesticidas e seus produtos de transformação são frequentemente encontrados em águas subterrâneas e de superfície (ÖNNEBY; JONSSON; STENSTRÖM, 2009).

Na agricultura, o óleo diesel é amplamente utilizado em maquinários agrícolas devido à sua alta eficiência, durabilidade e flexibilidade. É constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade constituído por compostos nitrogenados e sulfurados (FERREIRA et al., 2008). A remoção seletiva de compostos sulfurados como benzotiofeno presentes no óleo diesel, é um grande transtorno enfrentado pelas refinarias, tanto pela hidrodessulfurização e hidrodessnitrogenação ocorridas no hidrotreamento ou pela sua remoção por adsorventes, como carvão ativado

(SCHMITT, 2013). A dificuldade de remoção está relacionada, principalmente a elevadas temperaturas, reatores com grande volume, pressão e catalisadores mais ativos (PAWELEC et al., 2011). Já no ambiente, o óleo diesel além de apresentar um grande potencial poluidor quando queimados, contamina o solo e recursos hídricos quando são descartados de forma incorreta ou quando acaba sendo o seu destino final.

Diante a presença de contaminantes como os pesticidas e benzotiofeno em mananciais hídricos, o tratamento de água realizado principalmente por processos de tratamento convencionais, requer a implantação de novas tecnologias para garantir um abastecimento de água potável, em conformidade com as legislações pertinentes. Diante deste contexto atual, a nanotecnologia tem despertado um considerável interesse, por ser um tratamento complementar ou avançado ao tratamento de água (GEHRKE; GEISER; SOMBORN-SCHULZ, 2015).

A essência da nanotecnologia consiste na habilidade de trabalhar no projeto, caracterização, produção e aplicação de sistemas e componentes em nanoescala (10^{-9} m) a fim de criar materiais, dispositivos e sistemas com propriedades e aplicações fundamentalmente novas (FERREIRA; RANGEL, 2009). Pode-se manipular, por exemplo os nanotubos de carbono (NTC) e as nanofibras, que por sua vez serão blocos de construção para criar estruturas maiores como os nanomateriais (BORSCHIVER et al., 2005; FERNANDES; FILGUEIRAS, 2008).

O interesse nos nanomateriais, mais precisamente em nanoadsorventes, no que tange ao tratamento de água, está relacionada a melhoria da qualidade de vida que estes podem causar e também pela preservação do meio ambiente (MOHMOOD et al., 2013). Adicionalmente, devido a sua grande área específica, nanoadsorventes a base de carbono como, por exemplo, nanotubos de carbono de parede simples e múltiplas podem remover grande quantidade de contaminantes de efluentes se comparado a adsorventes convencionais

(MACHADO et al., 2012; NGWENYA; NCUBE; PARSONS, 2013). Com esta expectativa, pesquisadores atuais focam objetivamente nos seguintes tipos de nanoadsorventes: nanoadsorventes à base nanotubos de carbono, nanoadsorventes à base de metal, nanoadsorventes poliméricos e zeólitos (GEHRKE; GEISER; SOMBORN-SCHULZ, 2015).

Os NTC se caracterizam pelo enrolamento de uma ou várias folhas de grafeno de forma concêntrica, em dimensões nanométricas com cavidade interna oca (JOURNENTE; BERNIER, 1998). Pode-se modificar sua superfície com vários materiais como, por exemplo, metais, óxidos metálicos, moléculas orgânicas e polímeros. Devido às suas características, estruturais, mecânicas e elétricas únicas são grandes objeto de estudo para diversos usos em muitos campos de interesse (RAO et al., 2001). Verifica-se, um grande interesse na sua utilização na adsorção remoção de contaminantes em soluções aquosas (UPADHYAYULA et al., 2009; ZHANG et al., 2013). Os nanofiltros ou membranas de nanofiltração contendo ou não NTC, estão sendo utilizados e desenvolvidos para a purificação das águas naturais para produzir água potável, remover substâncias tóxicas como os pesticidas (MADAENI et al., 2012a; MADAENI et al., 2012b; AHN et al., 2006; RIKHTEHGARAN; LOHRASEBI, 2015; MADAENI et al., 2012c), microorganismos patogênicos tais como bactérias, protozoários e vírus (MOSTAFAVI; MEHRNIA; RASHIDI, 2009; PAWELEC et al., 2011).

Ahn et al. (2006) desenvolveram nanofiltros de nanofibras de Nylon 6. A morfologia e ao diâmetro foram caracterizados por microscópio eletrônico de varredura. A eficiência de filtração de partículas foi calculada por comparação com a concentração de partículas entre a montante e jusante do meio filtrante. Os resultados demonstraram que a eficiência do nanofiltros de nanofibras de Nylon 6 foi 99,97% foi superior aos nanofiltro comercializado pela High Efficiency Particulate Air (HEPA).

Mostafavi, Mehrnia e Rashidi (2009) fabricaram um nanofiltro de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) pelo método pirolise de pulverização contínua, usando n-hexano como fonte de carbono e ferroceno como catalisador. A caracterização foi feita através de espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e método de adsorção de hidrogênio. De acordo com o resultados obtidos, o nanofiltro de NTCPM pode remover vírus e nanopartículas da água à 20 °C.

Madaeni et al. (2012a) analisou o efeito da adição do surfactante aniônico Dodecil Sulfato de Sódio nas características e no desempenho de membranas de nanofiltração compostas de acetato de celulose. As membranas foram caracterizadas por diversas técnicas como microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, espectro infravermelho com transformada de Fourier, medidas do ângulo de contato da água, potencial zeta, fluxo e rejeição. Os resultados obtidos demonstraram membranas com maiores fluxo de água pura e rejeição superior do soluto em comparação com a membrana carvão ativado. Além disso, verificou-se que a rejeição do ácido 3,5-dinitrossalicílico e p-nitrofenol depende de uma série de fatores, incluindo o pH da solução, as propriedades estruturais dos solutos, e características das membranas.

Madaeni et al. (2012b) analisaram a morfologia e desempenho de membranas de nanofiltração compostas de polisulfona, polivinilpirrolidona e dimetilacetamida na remoção de xenobióticos. Os resultados demonstraram que o pH tem influência no aumento na remoção de moléculas de xenobióticos. A sequência do pH na remoção do 2,4-dinitrofenol foi de $8.0 > 7.0 > 5.5 > 4.5$ e p-nitrofenol foi de $8.0 > 5.5 > 4.5 > 7.0$. Além disso, as membranas fabricadas com ácido cítrico apresentaram uma maior eficiência na retenção dos solutos em comparação com ácido málico e ácido ascórbico em todos os valores de pH da solução.

O efeito da adição de ácidos graxos sobre a estrutura e o desempenho de membranas de acetato celulose na retenção de pesticidas nitroaromáticos foram

estudados por Madaeni et al. (2012c). Foram selecionados como pesticidas nitroaromáticos: p-nitrofenol, 2,4 - dinitrofenol, ácido 3,5 - dinitrossalicílico, 2-metil-4,6-dinitrofenol e 4-nitrofenil fosfato sal dissódico hexahidratado com acidez e hidrofobicidade diferentes. Como resultado, Verificou-se que o desempenho de rejeição das membranas está fortemente relacionada com o pH da solução e as propriedades dos solutos, bem como as características da membrana.

Segundo Madaeni et al. (2012d), membranas finas adsorventes de quitosana/álcool polivinílico foram modificadas com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Os resultados sugeriram que as membranas podem ser efetivamente aplicada para a remoção de adsorção de íons de cobre a partir de soluções aquosas.

Jurecska et al. (2014), desenvolveram nanofiltros contendo ciclodextrina para remoção de resíduos farmacêuticos. Para sua caracterização, a sua capacidade de adsorção foi determinada aplicando uma solução modelo de Ibuprofeno e analisador de carbono orgânico total. Os resultados mostraram que a adição de materiais aditivos orgânicos, como o cloreto de sódio, aumentaram a capacidade de adsorção específica dos nanofiltros. Ou seja, materiais aditivos orgânicos foram vantajosos para minimizar a perda da capacidade de adsorção devida a imobilização por sinterização.

Rikhtehgaram e Lohrasebi (2015) usando simulações dinâmicas moleculares, mostraram um nanofiltro projetado com nanotubos de carbono, que pode atuar com alta eficiência na remoção de íons. Como resultado obtiveram que o nanofiltro pode separar íons com uma eficiência maior que 90%, por exemplo pode separar Na^+ / Mg^{+2} / Fe^{+3} e íons Cl^- a partir de soluções de NaCl , MgCl_2 e FeCl_3 .

Diante do efeito dos nanofiltros ou membranas de nanofiltração para remover substancias tóxicas e patogênicas da água potável e residuárias, buscou-

se desenvolver e testar um nanofiltro de nanotubos de carbono composto de quitosana e dodecil sulfato de sódio para remoção de contaminantes em água.

ARTIGO I - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFILTRO CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA

Resumo

O interesse na nanotecnologia como uma ferramenta de mitigação de problemas ambientais, especificamente a nanofiltração, é notável para o tratamento de água potável e águas residuárias. O objetivo deste trabalho foi a preparação e caracterização de nanofiltro de nanotubos de carbono de paredes múltiplas composto de polietileno glicol 600 K, quitosana e dodecil sulfato de sódio para remover contaminantes em água. Parâmetros como, o polietileno glicol 6000 K, quitosana e NTCPMs / solução de dodecilsulfato de sódio (SDS) foram analisados para se obter a permeabilidade desejada. O nanofiltro foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman; seu tamanho de poro e porosidade foram determinados pelo método de adsorção de azoto. Os resultados mostraram que o produzido tem nanofiltro de tamanho médio de poro de 384 nm e 493 nm e baixa permeabilidade.

Palavras-chave: Nanofiltro; Nanotubos de carbono; Benzotiofeno; Água; Quitosana.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NANOFILTER FROM CARBON NANOTUBES FOR REMOVAL OF CONTAMINANTS IN WATER

Abstract

The interest in nanotechnology as a mitigation tool of environmental problems, specifically the nanofiltration, is notable for treatment of drinking water and wastewater. The aim of this work was a preparation and characterization of Multiple Walls Nanotubes Nanofilter composed by polyethylene glycol, chitosan and dodecil sodium sulfate to remove contaminants in water. Parameters such as polyethylene glycol 6000 K, chitosan and MWNT / Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) solution were analyzed to obtain the desired permeability. The nanofilter was characterized by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy; its pore size e porosity was determined by the nitrogen adsorption method. The results showed that the produced nanofilter has pore size average 384 nm and 493 nm and lower permeability.

Keywords: Nanofilter; Carbon nanotube; Benzothiophene; Water; Chitosan.

1 INTRODUCTION

Due to the rapid economic, agricultural and industrial growth in recent decades, in a disorderly manner and without environmental planning, contamination of surface and groundwater has been an issue. Consequently, raw water and wastewater may contain particles in the size of micrometers to nanometers, in addition to other dissolved contaminants (ROBLES-MOLINA et al. 2014; MEFFE, BUSTAMANTE, 2014; LI, 2014; LUO et al., 2014). Given this current environment, whether or not altered by human activities, the lentic and lotic water resources used for human consumption require conventional treatment methods that fit the standards of drinking water quality. However, with the advancement of technology, these methods could be improved / replaced with the introduction of non-conventional methods, as the nanotechnology.

The interest in nanotechnology, as a mitigation tool of environmental problems, specifically the nanofiltration is notable for treatment of drinking water and wastewater (JEONG, YANG, YOUK, 2007; MOSTAFAVI, MEHRNIA, RASHIDI, 2009; CHAKRABARTY, THAKUR, SHAHI, 2013; SARI, CHELLAM, 2013; ALI et al., 2014). Based on modern technology, current research focus objectively in nanoadsorventes, nanoadsorventes base metal, zeolite, polymeric nanoadsorventes and nanoadsorventes mainly based on carbon nanotubes (GEHRKE; GEISER; SOMBORN-SCHULZ, 2015).

It stands out that carbon nanotubes (CNT) can remove pollutants, such as pharmaceuticals antibiotics (JI et al., 2010), viruses (MOSTAFAVI; MEHRNIA; RASHIDI, 2009), microcystin (YAN et al., 2006), natural organic matter (HYUNG; KIM, 2008), phenol (WISNIEWSKI et al, 2012) and pesticides (BROOKS; LIM; KILDUFF, 2012; RIKHTEHGARAN; LOHRASEBI, 2015; MADAENI et al, 2012a). CNT is characterized by one or more graphene sheets rolled up in a concentric manner, with nanometric dimensions hollow inner cavity (JOURNENTE; BERNIER, 1998). Due to its, structural, mechanical and unique electrical characteristics, these are the objects of study for various applications in many fields of interest (RAO et al., 2001; OLIVEIRA, 2009). In order to increase sensitivity, or affinity, various chemicals such as, for example, metals, metal oxides, organic molecules, and polymers can modify surface of the CNT. In addition to the CNT, the adsorption can be carried out using additives such as dodecyl sulfate surfactant (ONESIPPE; LAGERGE, 2008; MADAENI et al, 2012b) and polymers such as chitosan and polyethylene glycol (ONESIPPE; LAGERGE, 2008; REIAD et al, 2012).

Therefore, the main objective of this work was a preparation and characterization of Carbon Nanotube nanofilter composed by multiple walls (MWNT), polyethylene glycol, chitosan and dodecil sodium sulfate to remove contaminants in water.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materials

To manufacture the nanofilter the follow materials were used: 1. chitosan (Poly D-Glucosamine) low molecular weight, 75-85% of desacetilization (Sigma Aldrich - Brazil); 2. Polyethylene Glycol 6000 K; 3. Sodium hydroxide (NaOH) 4. Glacial Acetic Acid PA (C₂H₄O₂) all supplied by Vetec Fine Chemicals Ltd. - Brazil; 5. Sodium Dodecyl Sulfate (NaC₁₂H₂₅SO₄ (SDS)) (Fluka, 99%); 6. MWNT supplied by the Nanoamor Company (USA) with 95% purity and an outer diameter of 60-100 nm. All solutions were prepared using distilled water (pH 7) and each experiments was carried out three times.

2.2 Functionalization MWNT with Sodium Dodecyl Sulfate

To MWNT functionalization with the surfactant Sodium dodecyl sulfate (SDS), 100 mL of distilled water were placed in a 250 mL beaker and added 0.5 g of SDS. Then was placed in a Bath Ultrasound USC - 3300 (Unique Ultra Cleaner) for 5 min. After that, 0.1 g of MWNT was added and heated at 30 °C for 3 h.

2.3 Nanofilter preparation

To prepare the nanofilter, in a 250 mL beaker 1.0 g of chitosan and 1.0 g of Polyethylene Glycol (PEG) 6000 K and 35 mL of distilled water were placed. They were used these values chitosan and polyethylene due the desired permeability. Later its was placed in a hot plate (70 °C) with magnetic stirring for 20 min and then added 2 mL of Glacial Acetic Acid. After 30 min, 15 mL of MWNT / SDS solution were added and waited for 90 min to homogenize the suspension. The volume of the suspension was strictly controlled to obtain standardized thickness nanofilters. The chitosan gel was placed in petri dishes and dried at 60°C for 36 h. After completely dry, the nanofilters were detached from the plates and left for 48 h in a solution of 1 mol NaOH for stabilization.

2.4 Characterization of the nanofilter

The porous nanofilters were characterized by different techniques, which allow two parameters: one related to the morphology of the nanofilter (pore size, effective thickness and surface porosity) and the other as the permeability and selectivity of the nanofilter (retention curve and flow permeate) (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

2.4.1 Morphology

2.4.1.1 Scanning electron microscopy (SEM)

The morphology of the upper surface of the nanofilter was studied using a scanning electron microscope, JEOL JSM 6060, with an acceleration voltage of 15 to 20 kV and magnification ranging 100-30000 times. The nanofilter was immersed in ethanol and n-hexane for 24 hours followed by drying at 25 °C for 30 min, followed by drying at 60 °C for 30 min, and this procedure necessary to avoid the collapse of the porous surface due to high surface tension of water. The treated sample placed on a sample holder and coated with gold to provide the electrical conductivity of the filter.

2.4.1.2 Raman spectroscopy

It was used for analysis of the nanofilters a Raman (Renishaw inVia). The experiments analyzed at room temperature sweep in the range of 0-3100 cm^{-1} using a laser of 514 nm wavelength. Five samples were prepared, namely, 5 nanofilters were dried at 60 °C and ground.

2.4.1.3 Texture property

The analysis of surface area and porosity were made by a volumetric adsorption analyzer, Nova 1000 (Quantachrome Instruments). The specific surface area was determined by the method of Brunauer, Emmett and Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) and volume and average pore diameter were obtained using the method of Barrett, Joyner and Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

2.4.2 Flow permeated

Four circular nanofilters (diameter = 47mm) were prepared for this study. Initially, each nanofilter was coupled to the holder and 5 mL of distilled water were added. Time was recorded for any water to be filtered and repeated 4 times for each nanofilter. The water permeate flux (J_p) was measured under a suction pressure of 0.5 atm. This value is defined as J_p ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$) = Flow ($L\ s^{-1}$) x 3600 ($s\ h^{-1}$) / nanofilter area (m^2).

3 RESULTS E DISCUSSION

3.1 Nanofilter obtained

As presented in Fig. 1 (A) is shown an image of the nanofilter produced. It was found visually to form two surfaces: a rough and a smooth top surface, and the bottom surface mainly due to the mold. Fig. 1 (B) shows a photomicrograph of the rough surface Raman spectroscopy.



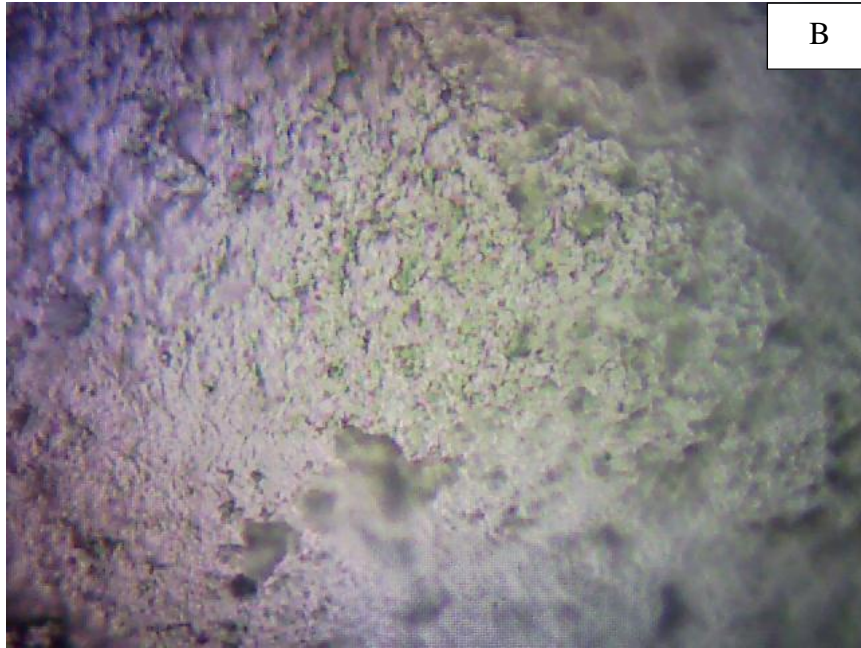
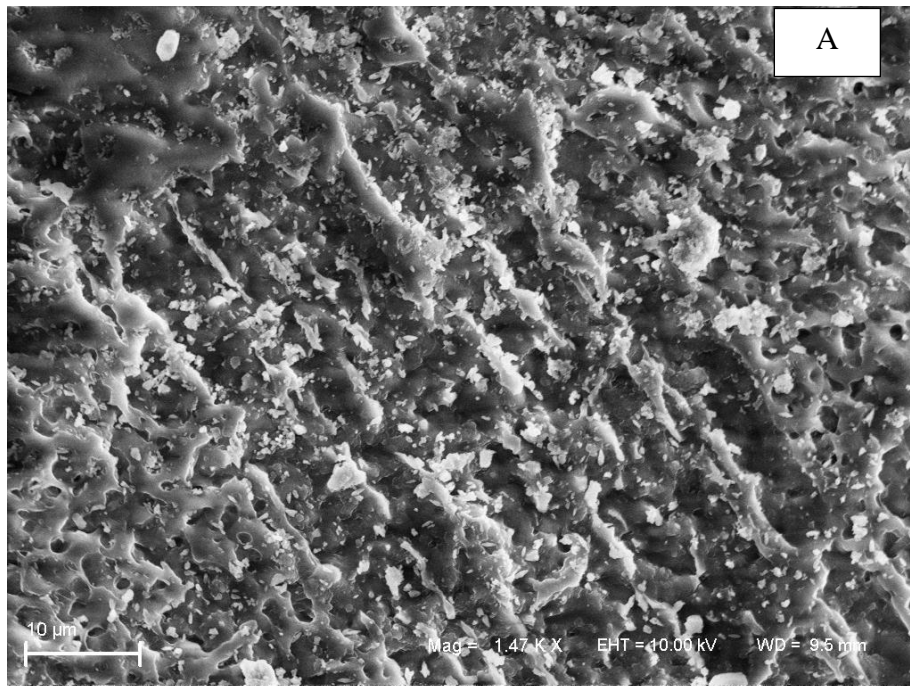


Fig. 1. (A) Image produced nanofilter in this work. (B) Photomicrograph of the upper surface of the nanofilter obtained by Raman spectroscopy.

In Fig. 2 (A) is shown the photomicrograph of the top surface of the nanofilter obtained by SEM. It was visually roughness on the surface of the nanofilter. The existence of pores is shown with an image magnification, as shown in Fig. 2 (B) and Fig. 2 (C). The pore size of the nanofilter is found around 384 nm and 493 nm. Accordingly, depending on what is intended to retain the nanofilter can act on absorption or adsorption, and it will depend on the size of the contaminant molecule.



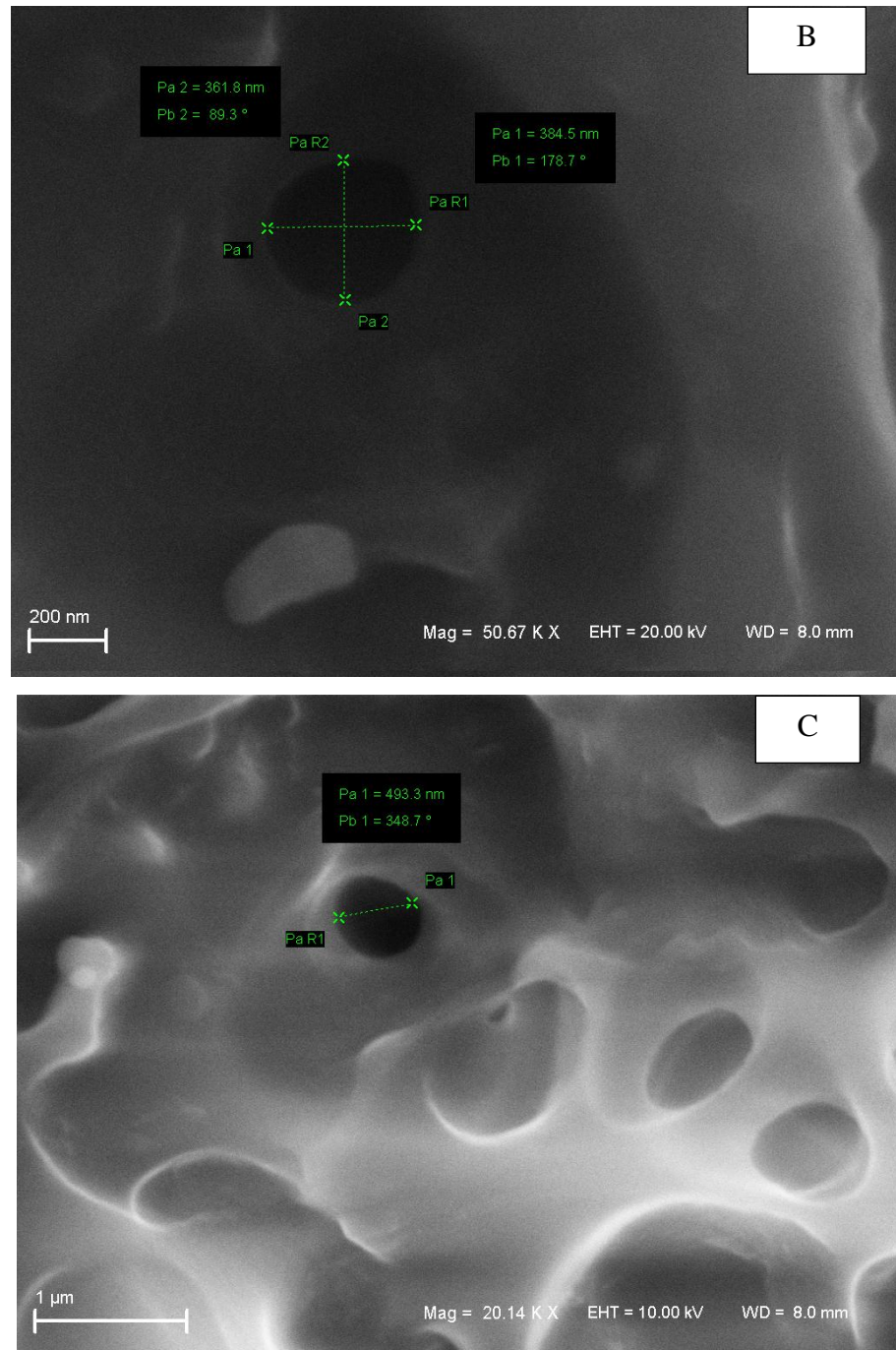


Fig. 2. SEM photomicrographs of the nanofilter manufactured A) Photomicrograph of the upper surface, B) and C) Photomicrographs pore size.

The nanofilter obtained maintains the carbon nanotubes and the results are shown in Fig. 3. In the spectra of samples measured by Raman spectroscopy, which allows analyzing the vibrational properties of a molecule or solid, it can be seen in the two samples two peaks around 1357 cm^{-1} which is the Band D (derived mode of structural disorder and only appears due to the breakdown of the translational symmetry of the nanotube) (SOUZA-FILHO, FAGAN, 2007; FERRARI, ROBERTSON, 2000) and 1576 cm^{-1} which is the peak G (G band

originates from basically the from the symmetry breaking of the tangential vibration when the graphene sheet is folded to form a cylindrical tube) (JORIO et al., 2003).

Furthermore, in Fig. 3 it was found that the intensity of the D band is lower than the intensity of the G band in both samples. This indicates the presence of multi-walled carbon nanotubes in the sample, plus a small amount of amorphous carbon, polyhedral shells or carbon nanofibers (FLAHAUT, LAURENT, PEIGNEY, 2005; KATAURA, H. et al., 2000).

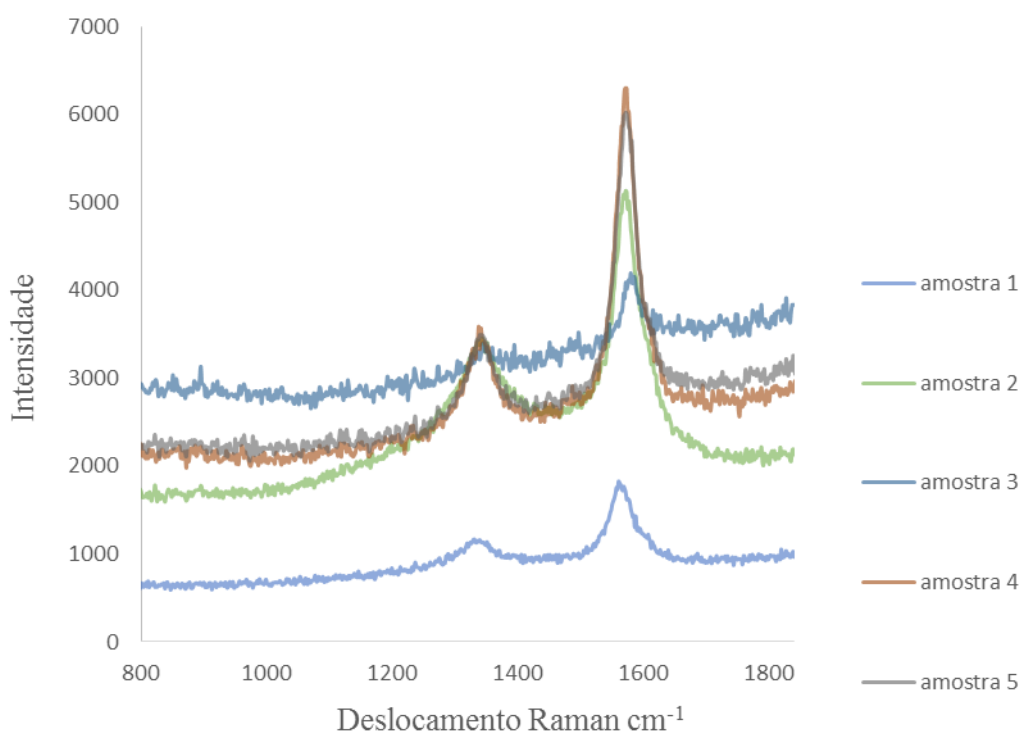


Fig. 3. Spectrum Raman of the nanofilters samples.

3.2 BJH e BET

In Fig. 4 (a) is shown the results of BET testing for a sample of the nanofilter. The isotherms observed for the sample exhibit similarity with the type IV according to the IUPAC classification (HATTORI; KANEKO; OHBA, 2013) for the six kinds of gas adsorption isotherm, mesopores characteristics bodies. Fig. 4 (b) shows the pore size distribution, and the average pore radius is 15,548 Å. According to data obtained from the BJH adsorption, pore volume was 0.013 cm³g⁻¹ and surface area of 10,089 m² g⁻¹.

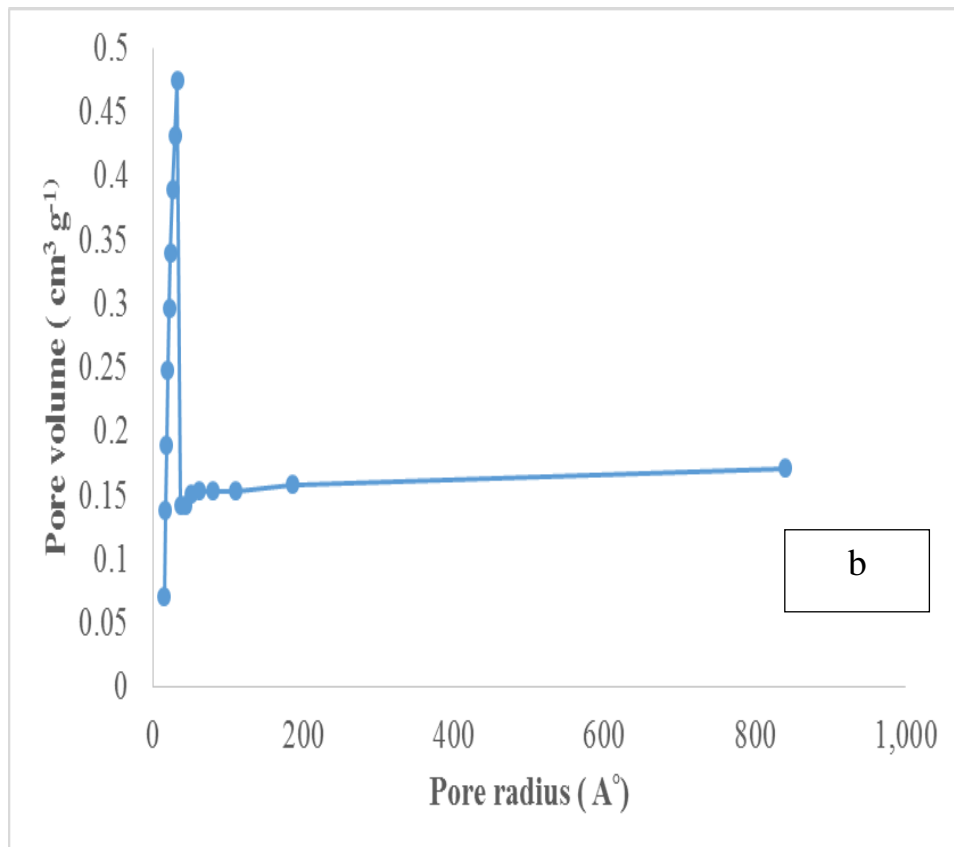
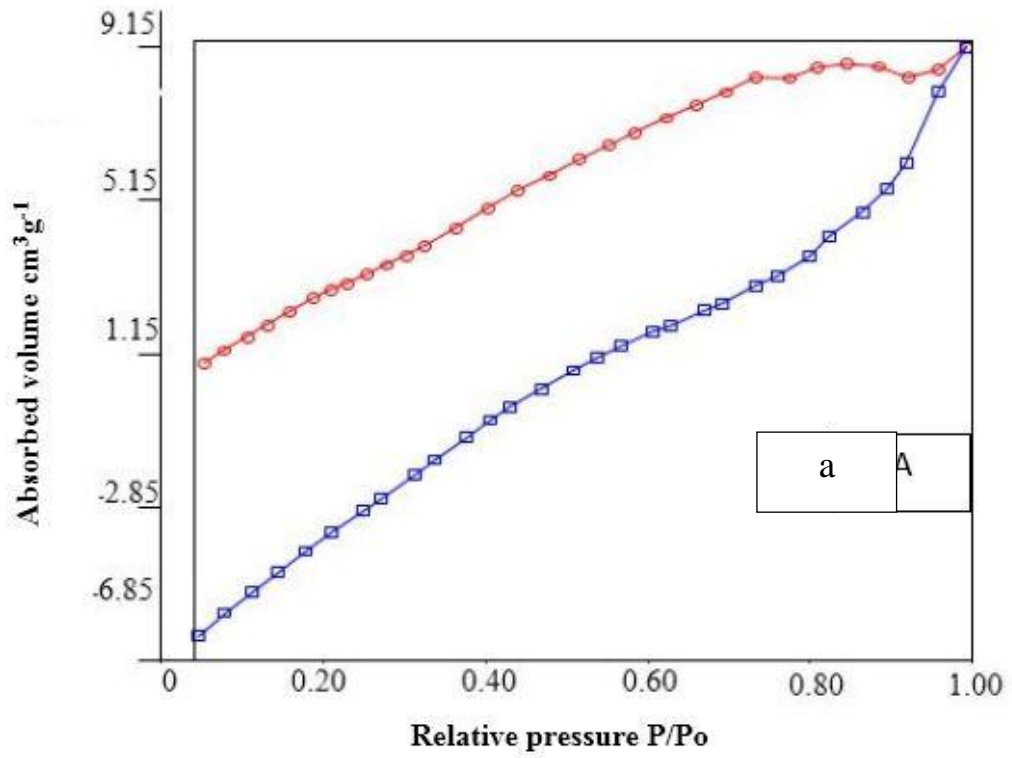


Fig. 4 (a) Isotherms curve of adsorption and desorption. (b) Distribution of the nanofilter pore size.

3.3 Permeated flow

The data obtained from the water permeate flow was about $7,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, which can be attributed to the smaller pore size and thus lower permeability. However, the flow is dependent on the pressure applied, the higher the pressure will flow (MOSTAFAVI; MEHRNIA; RASHIDI, 2009).

4 CONCLUSION

Chitosan, polyethylene glycol and sodium dodecyl sulfate were used for the fabrication of a nanofilter constructed of MWNT. The filter was characterized by the nanofilter pore size average in the region of nanometers. The results showed that the product nanofilter has low permeability, average pore radius 15 \AA and nanotubes are maintained after the manufacturing process.

REFERENCES

- ALI, Md. E.; RASEL, Das; HAMID, S. B. A.; RAMAKRISHNA, S.; CHOWDHURY, Z. Z. Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. **Desalination**, v. 336, p. 97-109, 3 March 2014.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.
- BROOKS, A. J.; LIM, H. N.; KILDUFF J. E. Adsorption uptake of synthetic organic chemicals by carbon nanotubes and activated carbons. **Nanotechnology**, 23(29): 294008, 2012.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CHAKRABARTY, T.; THAKUR, A. K.; SHAHI, V. K. Functionalized chitosan based nano-filter membranes for pH-controlled separation of amino acids. **Separation and Purification Technology**, v. 108, p. 57-64, 19 April 2013.
- FERRARI, A. C., ROBERTSON, J. Interpretation of Raman Spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, p. 14095-14107, 2000.
- FLAHAUT, E.; LAURENT, C. H.; PEIGNEY, A. Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation. **Carbon**, v. 43, p. 375-383, 2005.
- GEHRKE, I.; GEISER, A.; SOMBORN-SCHULZ, A. Innovations in nanotechnology for water treatment. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 8, p. 1-17, 2015.
- HABERT; A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação por nanofiltros. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HATTORI, Y.; KANEKO, K.; OHBA, T. Adsorption Properties. In: POEPPELMEIER, J. R. (Ed.). **Comprehensive Inorganic Chemistry II**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. p. 25-44.
- HYUNG, H.; KIM, J. H. Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters. **Environmental Science and Technology**, 42(12): 4416-4421, 2008.
- JEONG, E. H.; YANG, J.; YOUK, J. H. Preparation of polyurethane cationomer nanofiber mats for use in antimicrobial nanofilter applications. **Materials Letters**, v., Issue 18, p. 3991-3994, July 2007.
- JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics**, v. 5, p. 1-17, 2003.

JOURNENTE, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Applied Physics A**, v. 67, pages 1-9, 1998.

KATAURA, H. et al. Diameter control of single-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 38, p. 1691-1697, 2000.

LI, W.C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 193-201, April 2014.

LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619-664, 1 Mar. 2014.

MADAENI, S. S.; GHAEMI, N.; ALIZADEH, A.; DARAEI, P.; VATANPOUR, V.; FALSAFI, M. Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate nanofiltration membrane: Characterization and performance in rejection of pesticides, **Desalination**, v. 290, p. 99-106, ISSN 0011-9164, 2012a.

MADAENI, S. S.; GHAEMI, N.; ALIZADEH, A.; DARAEI, P.; VATANPOUR, V.; FALSAFI, M. Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate nanofiltration membrane: Characterization and performance in rejection of pesticides, **Desalination**, v. 290, p. 99-106, ISSN 0011-9164, 2012b.

MEFFE, R.; BUSTAMANTE, I. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy, **Science of The Total Environment**, v. 481, p. 280-295, 15 May 2014.

MOSTAFAVI, S. T.; MEHRNIA, M. R.; RASHIDI, A. M. Preparation of nanofilter from carbon nanotubes for application in virus removal from water. **Desalination**, v. 238, Issues 1-3, p. 271-280, March 2009.

OLIVEIRA, B. L. **Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como catalisador**. 2009. Dissertação (Mestrado)–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ONESIPPE, C.; LAGERGE, S. Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and hydrophobically modified chitosan, **Carbohydrate Polymers**, Volume 74, Issue 3, 4 November 2008, Pages 648-658, 2008.

RAO, C. N. R. et al. Nanotubes. **ChemPhysChem**, p. 78, 2001. Doi: 10.1002/1439-7641(20010216)2:2<78::AID-CPHC78>3.0.CO;2-7.

REIAD, N. A.; SALAM, O. E. A.; ABADIR, E. F.; HARRAZ, F. A. Adsorptive removal of iron and manganese ions from aqueous solutions with microporous chitosan/polyethylene glycol blend membrane, **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, Issue 8, p. 1425-1432, ISSN 1001-0742, 2012.

RIKHTEHGARAN, S.; LOHRASEBI, A. Water desalination by a designed nanofilter of graphene-charged carbon nanotube: A molecular dynamics study, **Desalination**, v. 365, , p. 176-181, ISSN 0011-9164, 2015.

ROBLES-MOLINA, J. et al. Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain. **Science of The Total Environment**, v. 479-480, p. 247-257, 1 May 2014.

SARI, M. A.; CHELLAM, S. Surface water nanofiltration incorporating (electro) coagulation–microfiltration pretreatment: Fouling control and membrane characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 249-256, 15 June 2013.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. Nanofiltros Filtrantes para o tratamento de Água, esgoto e Água de Reuso. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**, São Paulo, p. 234, 2001.

SOUZA-FILHO, A. G.; FAGAN, S. F. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1695-1703, 2007.

WISNIEWSKI M.; TERZYH A. P.; GAUDEN P. A.; KZNEKO K.; HATTORI Y. Removal of internal caps during hydrothermal treatment of bamboo-like carbon nanotubes and application of tubes in phenol adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, 381(1): 36–42, 2012.

YAN, H.; GONG A. J.; HE H. S.; ZHOU J.; WEI Y. X.; LV L. Adsorption of microcystins by carbon nanotubes. **Chemosphere**, 62(1): 142–14, 2006.

ARTIGO 2 -NANOFILTRO APLICADO A REMOÇÃO DE AGROTÓXICOS E BENZOTIOFENO EM ÁGUA

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de um nanofiltro fabricado na remoção de benzotiofeno e pesticidas em água. O estudo foi dividido em dois experimentos: uma filtragem com benzotiofeno e outra com os agrotóxicos estudados. Foram utilizados 3 nanofiltros para cada filtragem, ou seja os dois experimentos foram feitos em triplicata. Os nanofiltros foram acoplados em um sistema de filtragem, composto por Holder e bomba à vácuo. As análises foram realizadas usando um espectrofotômetro UV-VIS no comprimento de onda 234-286 nm com amostra padrão e amostras filtradas. Para filtragem das amostras com agrotóxicos, foi preparada uma solução contendo alguns agrotóxicos, como o Imazapique, Imazetapir, Imidacloprido e Pirazolsulfuron Etilico. Após a filtragem das amostras contendo agrotóxicos, as mesmas foram analisadas por Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas em série, empregando analisador triploquadrupolo. As condições cromatográficas utilizadas foram fase móvel (A) Água:Metanol e (B) Metanol, ambas com 5 mmol de formiato de amônio 0,1% ácido fórmico. A eluição foi no modo gradiente, com tempo de corrida cromatográfica de 3 minutos. Como resultado, o nanofiltro utilizado remove o Benzotiofeno com alta eficiência (93-96%) e também pode remover o Imazapique, Imazetapir, Imidacloprido e Pirazolsulfuron Etilico presentes na água, mesmo utilizando concentrações 10 vezes acima da encontrada em ambiente natural.

Palavras-chave: Água; Nanofiltro; Benzotiofeno; Agrotóxicos.

APPLICATION OF A NANOFILTER TO REMOVAL OF PESTICIDES AND BENZOTHIOPHENE IN WATER

Abstract

The objective of this study was to evaluate the efficiency of a nanofilter in removing benzothiophene and pesticides in water. The study was divided in two experiments: a filtering with benzothiophene and with other pesticides studied. Three nanofilters were used for each filtering, so the two experiments were done in triplicate. The nanofilters were coupled in a filtering system composed by Holder and vacuum pump. Chemical analyzes were performed using a UV-VIS spectrophotometer at a wavelength of 234-286 nm with a standard sample, and filtered sample. For filtration of samples with pesticide, a solution containing some pesticides was prepared, as Imazapic, Imazethapyr, Imidacloprid and Pirazolsulfuron Ethyl. After filtering the samples containing pesticides were analyzed by Liquid Chromatography Ultra Efficiency coupled with Mass Spectrometry in series, using triple quadrupole analyzer. The chromatographic conditions used were a mobile phase (A) Water: Methanol and (B) methanol, both with 5 mmol of ammonium formate 0.1% formic acid. Elution was in the gradient mode, with chromatographic run time of 3 minutes. As a result, the nanofilter used removes the benzothiophene with high efficiency (93-96%) and can also remove the Imazapic, Imazethapyr, Ethyl Imidacloprid and Pirazolsulfuron present in the water, even using concentrations 10 times higher than those found in natural environment.

Keywords: Water; Nanofilter; Benzothiophene; Pesticides.

1 INTRODUCCION

In recent decades, a certain fear for good quality drinking water is felt by the world society, or the occurrence of dry periods or high pollution load it is submitted, or by combining these aspects with the depletion of water reserves with drinking and waterborne diseases (ESPINDULA, 2004). It is remarkable the contamination of surface waters globally (ROBLES-MOLINA et al., 2014; SILVA et al., 2013; DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE, HARTEMANN, 2011; LA FARRÉ et al., 2008; YOUNG et al., 1996; JIANG et al., 2012) mainly influenced by population growth, city sewers, industrial waste, “garbage” deposits and chemicals used in agriculture.

Agriculture is the major consumer of fresh water reserves, consuming about 70% of these natural waters (MOLDEN, 2007; LIU, 2014), and has contributed to the pollution of these. The general main types of pollution are microbial (has a wide variety of pathogens, including, viruses and bacteria), organic (and organic pesticide material) and inorganic (nutrients, pesticides and toxins). The impact on the water with regard to land use is mainly related to microbial pollution (SCHREIBER et al., 2015) and organic / inorganic pollution, most important, pesticide transport (DU PREEZ et al., 2005; BLANCHOUUD et al., 2007; FINIZIO, VILLA; VIGHI, 2005; THURMAN et al., 1994) and nitrate (ESPEJO-HERRERA et al., 2013; JU et al., 2007; BERMÚDEZ-COUSO et al., 2013; LI et al., 2015; RANDALL; MULLA, 2001). This deterioration in the quality of water bodies alters the qualitative and quantitative aspects, which compromise their availability, and primarily affects the human water supply.

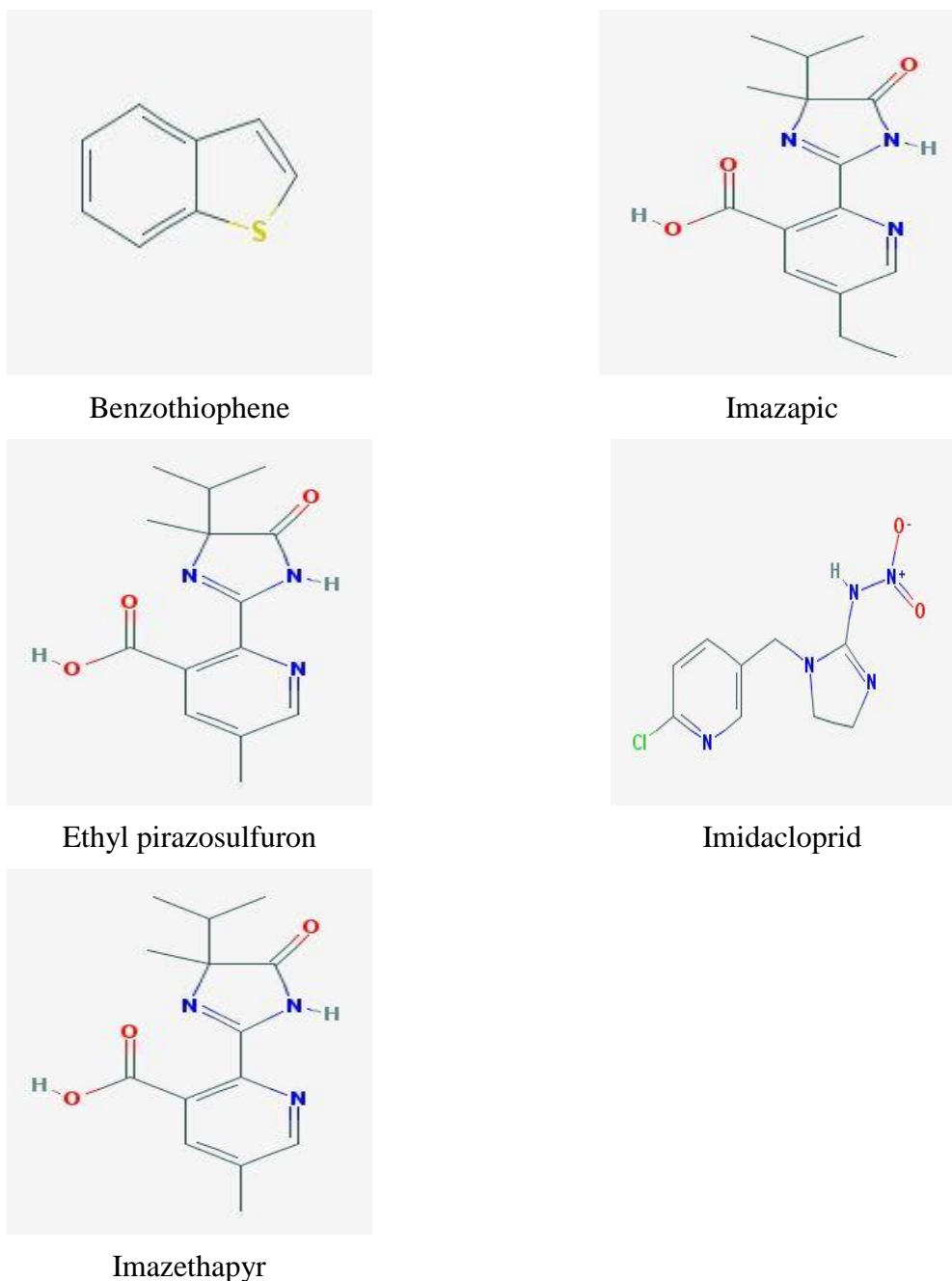


Fig. 1. Chemical structures of Benzothiophene and pesticides.

The Water Treatment Plant (WTP) adequates raw water into drinking water, according to the standards of water drinkability of the Brazilian legislation (BRAZIL, 2011). There are several unit operations and processes for water treatment, taking into account mainly the general quality parameters (pH, alkalinity, hardness, Haze, Total Dissolved Solids, Natural Organic Matter and Dissolved Oxygen). However, water coming from surface sources contain other contaminants such as organic and inorganic compounds (pesticides and sulfur compounds) plus disinfection resistant microorganisms, which need advanced techniques, such as membrane separation process to be separated (ASHBY; CALIJURI; CUNHA, 2013).

Separation processes for the most used membranes are microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), Nanofiltration (NF), reverse osmosis (OR) and Electrodialysis (ED). An important factor in choosing the process to adopt is a function of the material intended to retain, according to the different pore size of the membranes (HALBERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

For treatment of drinking and waste water, numerous research have shown that filters can retain different contaminants (MOSTAFAVI, MEHRNIA, RASHIDI, 2009; MOROZOV, MIKHEEV, 2012; KOYUNCU et al., 2015; CURCIO et al., 2015; MADAENI et al., 2012). Thus, the objective of this work was to test a nanofilter manufactured in removing pesticides and sulfur compounds (benzothiophene) present in water.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materials

To manufacture the nanofilter the follow materials were used: 1. chitosan (Poly D-Glucosamine) low molecular weight, reference numeral 448 869, with 75-85% of desacetylization (Sigma Aldrich - Brazil); 2. Benzothiophene (95%); 3. Polyethylene Glycol 6000 K; 4. Sodium hydroxide (NaOH) 5. Glacial Acetic Acid PA (C₂H₄O₂) all supplied by Vetec Fine Chemicals Ltd. - Brazil; 6. Sodium Dodecyl Sulfate (NaC₁₂H₂₅SO₄ (SDS)) (Fluka, 99%); 7. MWNT supplied by the Nanoamor Company (USA) with 95% purity and an outer diameter of 60-100 nm. Benzothiophene (C₈H₆S) (Sigma Aldrich – Brazil), ethyl pirazolsulfuron (C₁₄H₁₈N₆O₇S), imizapic (C₁₄H₁₇N₃O₃), imidacloprid (C₉H₁₀CIN₅O₂) and imazethapyr (C₁₅H₁₉N₃O₃) (Dr. Ehresntorfer, Germany) were used as pollutants and pesticides. The chemical structure are illustrated in Fig.1. All solutions were prepared using distilled water (pH 7) and each experiments was carried out three times.

2.2 Benzotiofeno

The Benzothiophene substance is soluble in organic solvent but has low water solubility (0.13 g L⁻¹ at 25°C), so the test solution containing Benzothiophene of this study was quantified. 0.0671g the substance was weighed and solubilized in water, with mechanical stirring for 10 minutes. After filtered and measured a volume of 100 mL with purified water.

We carried out a liquid-liquid extraction with hexane three times using 10 mL of hexane in each extraction. Similarly, analytical standards containing Benzothiophene (0.25 than 2.5 mmol L^{-1}) were processed for external calibration of the UV-Vis spectrometer. The measurements were performed at a wavelength of 287 nm. The equation and the coefficient of determination were $y = 1982.7x + 0.0318$ and 0.9997 , respectively. The results indicated that the solution present in the test concentration (in triplicate) is $0,79 \pm 0,02$ mmol L^{-1} .

2.3 MWNT functionalization with Sodium Dodecyl Sulfate

MWNT was functionalized with a surfactant (Sodium dodecyl sulfate (SDS)). 100 mL of distilled water were placed in a 250 mL beaker and added 0.5 g of SDS. Then, was placed in a Bath Ultrasound USC - 3300 (Unique Ultra Cleaner) for 5 min. After that, 0.1 g of MWNT was added and heated at 30 °C for 3 h.

2.4 Nanofilters and filtering system

To prepare the nanofilter, in a 250 mL beaker 1.0 g of chitosan and 1.0 g of Polyethylene Glycol (PEG) 6000 K and 35 mL of distilled water were placed. Those chitosan and polyethylene values were used due the desired permeability. Later its was placed in a hot plate (70 °C) with magnetic stirring for 20 min and then added 2 mL of Glacial Acetic Acid. After 30 min, 15 mL of MWNT / SDS solution were added and waited for 90 min to homogenize the suspension. The volume of the suspension was strictly controlled to obtain standardized thickness nanofilters. The chitosan gel was placed in petri dishes and dried at 60 °C for 36 h. After completely dry, the nanofilters were detached from the plates and left for 48 h in a solution of 1 mol NaOH for stabilization. It used a compound filtration system: 01 Vacuum pump and compressor (Primatec, Brazil) and 01 Holder polycarbonate filter (Sartorius, Germany).

2.5 Test with Benzothiophene and filtering

Five 5 mL samples with $0,79$ mmol L^{-1} of benzothiophene and a control sample were prepared. A filtration system was prepared with a vacuum pump, holder and nanofilter. Thereafter, the samples were filtered, and the solution that has passed through the nanofilter

identified: P1 (5 mL), P2 (10 mL), P3 (15 mL), P4 (20 mL), P5 (25 mL). The analysis was performed using a UV-VIS Spectrophotometer - 1240 (Shimadzu, Germany) in the range 234-286 nm with the filtered sample and standard sample solution.

2.6 Test with pesticides

Initially, a mixture of pesticides was prepared with the following pesticides: imazapic, imidacloprid, imazethapyr and ethyl pirazosulfuron. Those were prepared from 10.0 mL of the stock solution of 1000.0 mg L^{-1} of each pesticide in the study, given the purity of the solid patterns (RIBANI et al. 2004), show in chromatogram Fig. 2. The mass of the heavy standard solid was dissolved in methanol or acetonitrile degree UHPLC. These stock solutions were stored in amber bottle and stored at -10°C . From the solutions of 1000 mg L^{-1} , it was prepared a mixture of the pesticide under study to be determined by HPLC. It was prepared a 20 mL of a solution at a concentration of 10.0 mg L^{-1} in water at all evaluated pesticides. To each filter it was used a volume of 5 mL, and 4 replicates weremade. These solutions were used for testing efficiencies of the carbon nanotube nanofilters.

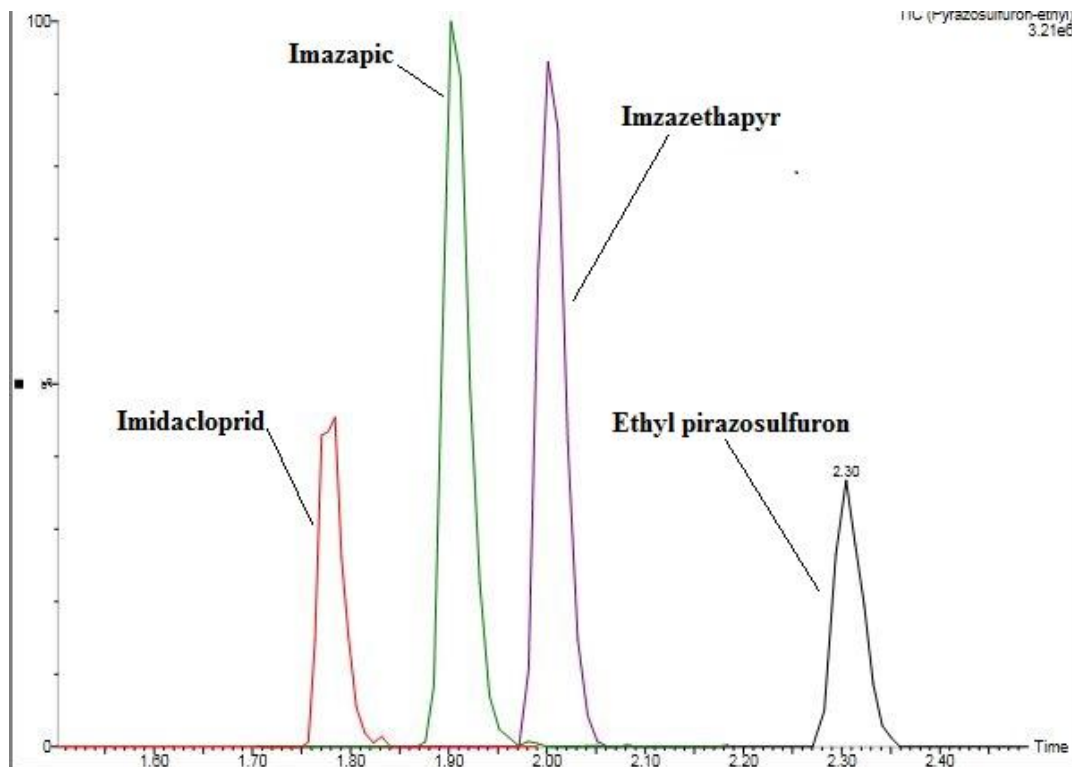


Fig. 2 Initial chromatogram of the pesticides studied before passing by nanofilters.

2.7 Analysis de pesticides

For the determination of pesticides in water samples after filtering the carbon nanofilter, the Ultra Efficiency Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry in series (UHPLC-MS / MS) was used. The chromatographic conditions used for the tests were: Mobile fase (A) Water: Methanol (98: 2, v / v) and (B) methanol, both with 5 mM ammonium formate 0.1% formic acid. Elution was in the gradient mode, with chromatographic run time of 3 min. Analyses were performed by UHPLC-MS / MS, model Xevo TQ (Waters, USA) containing triple quadrupole analyzer (TQ MS / MS) and autosampler (Acquity) equipped with ionization source for electronebulization in Selected Reaction Monitoring Mode (SRM).

3 RESULTS E DISCUSSION

3.1 Pesticides

Fig. 3 shows the results of adsorption of imazapic, imidacloprid, imazethapyr and ethyl pirazosulfuron from three nanofilters. The filtration efficiency (removal) of Imazapic in 5ml passed through the nanofilter 1 was 43%. Filtration efficiency of nanofilter 2 and 3, was 92.3% and 79.1% and decreases with increasing filtration volume. Filtration efficiency of Imazethapyr by nanofilter was 53.8%. Initial removal of Imazethapyr by nanofilter 2 and 3 was 96.2% and 79.1% respectively, and decreases with increasing filtration volume. The initial removal of Imidacloprid by nanofilter 1 was 24.5% then there were no filtration efficiency. Since the nanofilter 2 and 3 had an initial Imidacloprid removal efficiency of 75.6% and 41.2% and then decreased with increasing filtrate volume. Removal of Pirazolsulfuron by nanofilter 1, 2 and 3 was 65.4%, 92.7% and 76.7%.

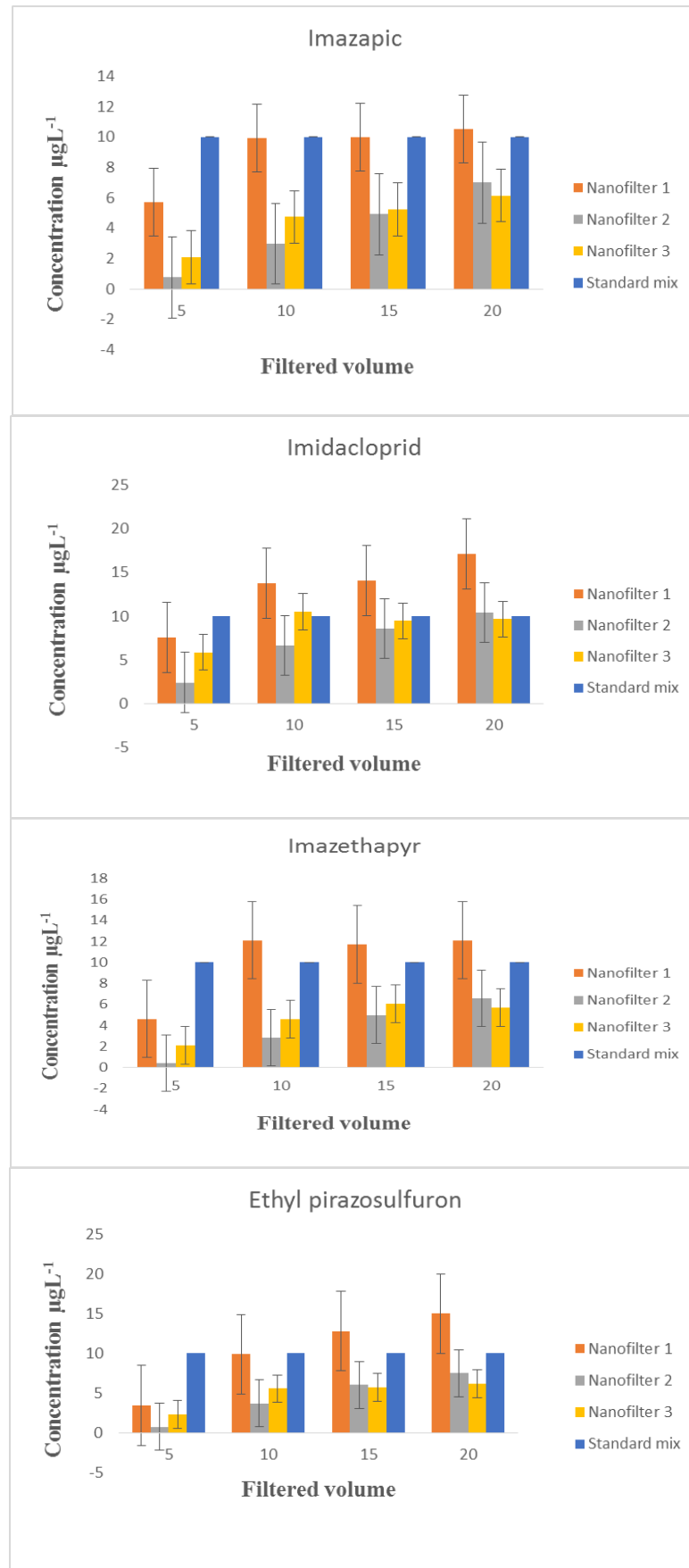


Fig. 3. Comparative results between three similar nanofilters in removal of imazapic, imidacloprid, imazethapyr and ethyl pirazosulfuron.

Nanofilters removed pesticides used, even using a concentration 10 times higher than that found in the natural environment (10 g L^{-1}), in 5 mL passed through each nanofilter. However, after the first 5 mL, the removal efficiency decreased due to the inside surface of the pores that gradually saturated as the granular activated carbon (Brady, 1997). There were differences in removal efficiency among the studied pesticides. Possibly, because, as water, pesticides as active ingredients (AIs) are composed by polar molecules, it is known that the interaction of polar molecules is via hydrogen bonds and dipole-dipole. Therefore, the molecular polarity is dependent on its geometry and electronegativity difference that may have affected the removal efficiency of these compounds (KOTZ; TREICHEL JUNIOR, 2005). Additionally, AIs have different pesticides studied octanol-water partition coefficients (Kow), i.e., differences in solubility in water which can be a cause of variation in removal efficiency (Gomes, 2002). In addition the solution pH, hydrophobicity and the type of pesticide influences removal by nanofilters. With the increase of hydrophobicity and the pH of the solution increases the removal of contaminants (MADAENI et al., 2012d).

3.1 Benzothiophene removal

After characterizing, Benzothiophene removal of the carbon nanotubes filter was studied to test its effectiveness. In Fig. 7 the initial absorbance of the standard sample was 2.57 in the wave-length 257 nm and 1,25 wavelength 287 nm. After passing through the nanofilter samples P1, P2, P3, P4 and P5 showed an absorbance of 0.21 in the wavelength 257 nm, that is, an efficiency of approximately 93%. However, in the wavelength 287 nm absorbance observed after passage through nanofilter was 0.12, checking a efficiency of 96%. These results indicate that the nanofilter obtained in this work can be applied in the removal of Benzothiophene in contaminated waters.

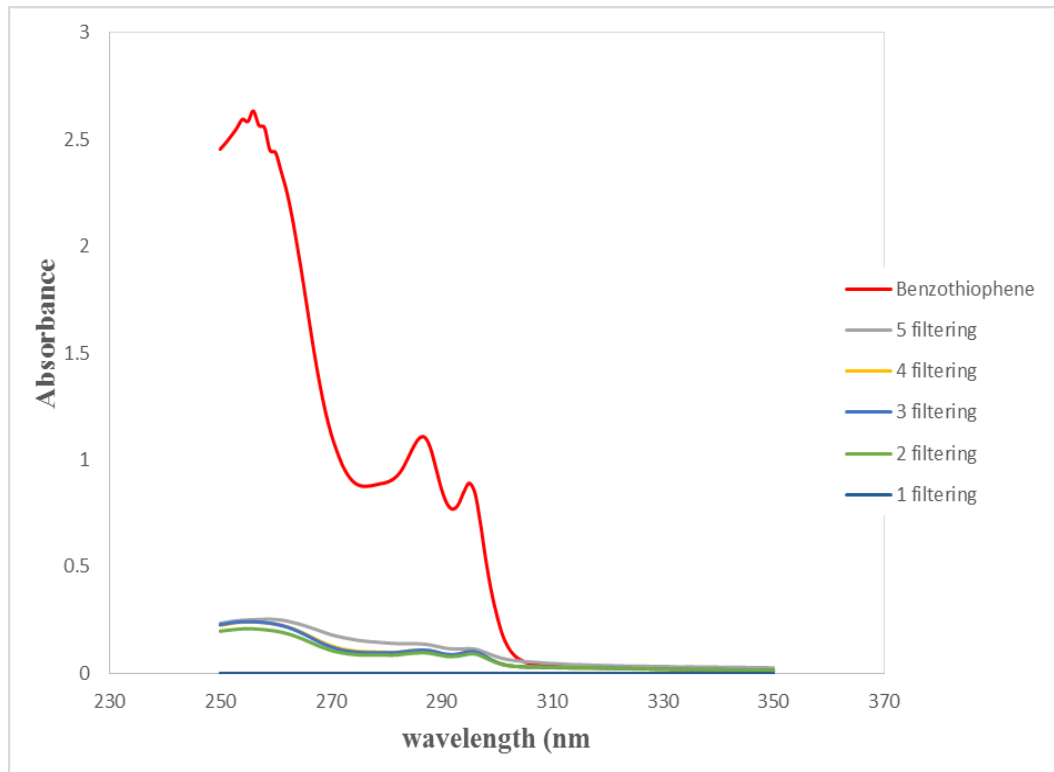


Fig. 4. Nanofilter efficiency of the removal of Benzothiophene.

4 CONCLUSION

Chitosan, polyethylene glycol and sodium dodecyl sulfate were used for the fabrication of a nanofilter constructed of MWNT. The results showed that the nanofilters can remove pesticides in water as imazapic, imazethapyr, imidacloprid and ethyl sulfuron even using a concentration 10 times higher than that found in the natural environment (10 g L^{-1}). Furthermore could be used to remove water with Benzothiophene at high efficiency.

REFERENCES

ASHBY, M. F., CALIJURI M. DO C., CUNHA D. G. F. **Engenharia ambiental: conceitos, tecnologia e gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

BERMÚDEZ-COUSO, A. et al. Pollution of surface waters by metalaxyl and nitrate from non-point sources. **Science of The Total Environment**, v. 461-462, p. 282-289, 1 September 2013.

BLANCHOU, H. et al. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. **Science of The Total Environment**, v. 375, Issues 1-3, p. 168-179, 1 April 2007.

BRADY, R. D. **Activated Carbon Processes**. In: **Water Treatment Plant Design**. Califórnia: AWWA;ASCE, 1997. p. 377-416.

BRASIL. Portaria n. 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Ministério da Saúde**. Brasília, DF, 12 de dezembro de 2011.

CURCIO, E. et al. Membrane technologies for seawater desalination and brackish water treatment. In: BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N. K. (Eds.). **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment**. Oxford: Woodhead Publishing, 2015. p. 411-441.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, Issue 6, p. 442-448, Nov. 2011.

DU PREEZ, L. H. et al. Solomon. Seasonal exposures to triazine and other pesticides in surface waters in the western Highveld corn-production region in South Africa. **Environmental Pollution**, v. 135, Issue 1, p. 131-141, May 2005.

ESPEJO-HERRERA, N. et al. Nitrate and trace elements in municipal and bottled water in Spain. **Gaceta Sanitaria**, v. 27, Issue 2, p. 156-160, March-April 2013.

ESPINDULA, C. J. **Caracterização bacteriológica e físico-química das águas do aquífero freático do cemitério da Várzea - Recife**. 2004. 131 f. Dissertação (Mestrado em Geociências)–Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

FINIZIO, A.; VILLA, S.; VIGHI, M. Predicting pesticide mixtures load in surface waters from a given crop. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 111, Issues 1-4, p. 111-118, 1 Dec. 2005.

GOMES, J. **Sorção de Atrazina e Acetochlor em substâncias húmicas de diferentes origens**. 2002. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

HALBERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HALLEGRAEFF, G. M.; ANDERSON, D. M.; CEMBELLA, A. D. **Manual on harmful marine microalgae**. Paris: UNESCO, 2002.

JIANG, W. et al. Assessment of source water contamination by estrogenic disrupting compounds in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, Issue 2, p. 320-328, Feb. 2012.

JU, X. T. et al. Changes in the soil environment from excessive application of fertilizers and manures to two contrasting intensive cropping systems on the North China Plain. **Environmental Pollution**, v. 145, Issue 2, p. 497-506, January 2007.

KOTZ, J. C.; TREICHEL JUNIOR, P. M.; **Química Geral e reações químicas**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. V. 1.

KOYUNCU, I. et al. Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration. In: BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N. K. (Eds.). **Advances in Membrane Technologies for Water Treatment**. Oxford: Woodhead Publishing, 2015. p. 83-128.

LA FARRÉ, M. et al. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 27, Issue 11, p. 991-1007, Dec. 2008.

LI, Y. et al. Water flow and nitrate transport through a lakeshore with different revetment materials. **Journal of Hydrology**, v. 520, p. 123-133, January 2015.

LIU, J. et al. International trade buffers the impact of future irrigation shortfalls. **Global Environmental Change**, v. 29, p. 22-31, Nov. 2014.

MADAENI, S. S.; SALEHI, E.; RAJABI, L.; VATANPOUR, V.; DERASKHSHAN, A. A.; ZINADINI, S.; GHORABI, Sh.; MONFARED, H. A. Novel chitosan/poly(vinyl) alcohol thin adsorptive membranes modified with amino functionalized multi-walled carbon nanotubes for Cu(II) removal from water: Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics, **Separation and Purification Technology**, v. 89, p. 309-319, ISSN 1383-5866, 2012.

MOLDEN, D. **Water for Food, Water for Life: A Comprehensive Assessment of Water Management in Agriculture**. London/Colombo: Earthscan/International Water Management Institute, 2007.

MOROZOV, V. N.; MIKHEEV, A. Y. Water-soluble polyvinylpyrrolidone nanofilters manufactured by electrospray-neutralization technique. **Journal of Membrane Science**, v. 403-404, p. 110-120, 1 June 2012.

MOSTAFAVI, S. T.; MEHRNIA, M. R.; RASHIDI, A. M. Preparation of nanofilter from carbon nanotubes for application in virus removal from water. **Desalination**, v. 238, Issues 1-3, p. 271-280, March 2009.

NACE, U. S. **Geological Survey**. 2014.

NORA, R. D.; SWAROWSKY, A.; VASCONCELOS, N. J. S. Nanofiltro aplicado a remoção de pesticidas e saxitoxinas em água. **Desalination**, 2015. A ser publicado.

RANDALL, G. W.; MULLA, D. J. Nitrate nitrogen in surface waters as influenced by climatic conditions and agricultural practices. **J. Environ. Qual.**, v. 30, p. 337-344, 2001.

RIBANI, M. et al. Validação de métodos cromatográficos eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

ROBLES-MOLINA, J. et al. Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain. **Science of The Total Environment**, v. 479-480, p. 247-257, 1 May 2014.

ROURKE, W. A.; MURPHY, C. J.; PITCHER, G. Rapid Postcolumn methodology for determination of paralytic shellfish tissue. **Journal of AOAC International**, v. 91, n. 3, p. 589-597, 2008.

SCHREIBER, C. et al. The impact of land use on microbial surface water pollution. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 218, Issue 2, p. 181-187, March 2015.

SILVA, A. S. **Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos –Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2005.

SILVA, L. F. O. et al. Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediment rivers from Brazilian coal mining acid drainage. **Science of The Total Environment**, v. 447, p. 169-178, 1 March 2013.

THURMAN, E. M. et al. Formation and transport of deethylatrazine and deisopropylatrazine in surface water. **Environ Sci Technol**, v. 28, p. 2267-2277, 1994.

YOUNG, W. F. et al. Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. **Water Research**, v. 30, Issue 2, p. 331-340, Feb. 1996.

DISCUSSÃO GERAL

No primeiro capítulo foi feita a síntese e a caracterização do nanofiltro contendo nanotubos de carbono. Na síntese e caracterização, verificou-se a formação de duas superfícies distintas: uma áspera na parte superior e outra lisa na parte inferior. O tamanho dos poros, obtidos por MEV, está na região dos nanômetros (384 nm a 493nm). De acordo com as isotermas de adsorção obtidas BET, o nanofiltro apresentou características de corpos mesoporos. Já para os dados obtidos por BJH, o volume dos poros foi de $0,013 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e área superficial de $10.089 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. O fluxo permeado da água obtido foi de $7,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

No segundo capítulo foi testada a eficiência dos nanofiltros na remoção de Benzotiofeno e pesticidas (imazapique, imazetapir, imidacloprido e etil pirazosulfuron) em água. De acordo com os resultados obtidos, a remoção de Benzotiofeno para o comprimento de onda 257 nm foi de 93% e para 287 nm a eficiência foi de 96%. Já a remoção de imazapique, imazetapir, imidacloprido e etil pirazosulfuron, mesmo com a concentração 10 vezes acima da encontrada em ambiente natural, foi satisfatória. Porém, verificou-se diferenças de remoção entre os pesticidas estudados.

No contexto geral, a composição do nanofiltro teve um papel importante na adsorção dos contaminantes testados. A quitosana devido as suas excelentes propriedades como a alta hidrofiliçidade, resistência química, biocompatível, amplamente disponível e grupos funcionais abundantes tem ganhado grande importância para preparação de membranas de adsorção (MADAENI et al., 2012d). SDS são surfactantes constituídos de uma parte hidrofóbica ligada a um grupo funcional hidrofílica da molécula (MANSOURPANA; MADAENI; RAHIMPOUR, 2009). Nanotubos de carbono devido às suas características, estruturais, mecânicas e elétricas únicas são grandes objeto de estudo para diversos usos em muitos campos de interesse (RAO et al., 2001), e podem absorver um grande número de contaminantes em soluções aquosas (UPADHYAYULA et al., 2009; ZHANG et al., 2013).

Já para a eficiência de remoção, o nanofiltro se mostrou altamente eficiente, mesmo testando diferentes contaminantes (benzotiofeno, imazapique, imazetapir, imidacloprido e etil pirazosulfuron). Verificou-se que a eficiência de remoção diminuiu com o aumento do volume de água que passa pelo nanofiltro, porque além da sua barreira física, há barreira química com poros e quando há saturação dos mesmos a eficiência de remoção dos nanofiltros decresce. O nanofiltro, mostra-se viável a uma possível aplicação para tratamento

de águas contaminadas e poluídas, ou para ser objeto de estudo, para um possível aprimoramento seu e conseqüentemente possa ser comercializado.

CONCLUSÃO

Conclui-se que parâmetros como, o polietileno glicol 6000 K, quitosana e a solução de NTCPMs / dodecilsulfato de sódio (SDS) devem ser analisados para se obter a permeabilidade desejada. O nanofiltro fabricado apresentou uma baixa permeabilidade e os poros visíveis na MEV na região dos nanômetros, 384 nm a 493nm, mas com tamanho médio dos poros na casa dos 15 A°.

O nanofiltro apresentou uma alta eficiência na remoção de Benzotiofeno e poderia ser usado na remoção dos agrotóxicos estudados. No tratamento de água o nanofiltro poderia ser um substituto para o carvão ativado em pó utilizado nas estações de tratamento de água para adsorção de contaminantes, sendo que poderia reter contaminantes como o Benzotiofeno, Imazapique, Imazetapir, Imidacloprido e Pirazosulfuron etílico presentes na água.

REFERÊNCIAS

- AHN, Y.C.; PARK, S. K.; KIM, G. T.; HWANG, Y. J.; LEE, C. G.; SHUN, H. S.; LEE, J. K. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. **Current Applied Physics**, v. 6, Issue 6, p. 1030-1035, ISSN 1567-1739, 2006.
- BORSCHIVER, S.; GUIMARÃES, M. J. O. C.; SANTOS, T. N. dos; DA SILVA, F. C.; BRUM, P. R. C. Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. **Polímeros** [online], vol.15, n.4, pp. 245-248. ISSN 0104-1428, 2005.
- FERNANDES, M. F. M.; FILGUEIRAS, C. A. L. Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro desafios). **Química Nova** [online]. Volume 31, n.8, p. 2205-2213, 2008.
- FERREIRA, S. L.; SANTOS, A. M. dos; SOUZA, G. R. de; POLITO, W. L.; MÓDOLO, DÉLSON L. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 539-545, 2008.
- FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
- GEHRKE, I.; GEISER, A.; SOMBORN-SCHULZ, A. Innovations in nanotechnology for water treatment. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 8, p. 1-17, 2015.
- JOURNENTE, C.; BERNIER, P. Production of carbon nanotubes. **Applied Physics A**, v. 67, pages 1-9, 1998.
- JURECSKA, L.; DOBOSY, P.; BARKÁCS, K.; FENYVESI, E.; ZÁRAY, G. Characterization of cyclodextrin containing nanofilters for removal of pharmaceutical residues, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 98, p. 90-93, ISSN 0731-7085, 2014.
- MACHADO, F. M.; BERGMANN, C. P.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; DE SOUZA F. E.; JAURIS, I. M.; CALVETE, T.; FAGAN, S. B. Adsorption of Reactive Blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, n. 14, p. 11139-11153, 2012.
- MADAENI, S. S.; GHAEMI, N.; ALIZADEH, A.; DARAEI, P.; VATANPOUR, V.; FALSAFI, M. Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate nanofiltration membrane: Characterization and performance in rejection of pesticides, **Desalination**, v. 290, p. 99-106, ISSN 0011-9164, 2012a.
- MADAENI, S. S.; GHAEMI, N.; ALIZADEH, A.; DARAEI, P.; BADIEH M. M. S.; FALSAFI, M.; VANTAPOUR, V. Fabrication and modification of polysulfone nanofiltration membrane using organic acids: Morphology, characterization and performance in removal of xenobiotics. **Separation and Purification Technology**, v. 96, p. 214-228, ISSN 1383-5866, 2012b.

MADAENI, S. S.; GHAEMI, N.; ALIZADEH, A.; DARAEI, P.; BADIEH M. M. S.; FALSAFI, RAJABI, R. Effect of fatty acids on the structure and performance of cellulose acetate nanofiltration membranes in retention of nitroaromatic pesticides, **Desalination**, v. 301, p. 26-41, ISSN 0011-9164, 2012c.

MADAENI, S. S.; SALEHI, E.; RAJABI, L.; VATANPOUR, V.; DERASKHSHAN, A. A.; ZINADINI, S.; GHORABI, Sh.; MONFARED, H. A. Novel chitosan/poly(vinyl) alcohol thin adsorptive membranes modified with amino functionalized multi-walled carbon nanotubes for Cu(II) removal from water: Preparation, characterization, adsorption kinetics and thermodynamics, **Separation and Purification Technology**, v. 89, p. 309-319, ISSN 1383-5866, 2012d.

MANSOURPANAH, Y.; MADAENI, S. S.; RAHIMPOUR, A. Fabrication and development of interfacial polymerized thin-film composite nanofiltration membrane using different surfactants in organic phase; study of morphology and performance, **Journal of Membrane Science**, v. 343, p. 219-228, 2009.

MOHMOOD, I. et al. Nanoscale materials and their use in water contaminants removal-a review. **Environmental science and pollution research international**, v. 20, n. 3, p. 1239-1260, 2013.

MOSTAFAVI, S. T.; MEHRNIA, M. R.; RASHIDI, A. M. Preparation of nanofilter from carbon nanotubes for application in virus removal from water. **Desalination**, v. 238, Issues 1-3, p. 271-280, March 2009.

NGWENYA, N., NCUBE, E. J.; PARSONS, J. Recent advances in drinking water disinfection: successes and challenges. **Reviews of environmental contamination and toxicology**, v. 222, p. 111-170, 2013.

ÖNNEBY, K.; JONSSON, A.; STENSTRÖM, J. A New Concept for Reduction of Diffuse Contamination by Simultaneous Application of Pesticide and Pesticide degrading Microorganisms. **Biodegradation**. Issue 1, v. 21, p. 21, 2009.

PAWELEC, B.; NAVARRO, R.M.; CAMPOS-MARTIN, J.M.; FIERRO, J.L.G.; Towards near zero sulfur liquid fuels: A perspective review. **Catalysis Science Technology**. v.1, p. 23-24, 2011.

RAO, C. N. R.; SATISHKUMAR, B. C.; GOVINDARAJ, A.; NATH, M. Nanotubes. **Chem Phys Chem**, v. 2, p. 78-105, 2001.

RAVEN, P. H.; BERG, L.R.; JONHSON, G.B. **Environment**. Orlando: Saunders College Publishing, 1995.

RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. de. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 2002.

RIKHTEHGARAN, S.; LOHRASEBI, A. Water desalination by a designed nanofilter of graphene-charged carbon nanotube: A molecular dynamics study, **Desalination**, v. 365, p. 176-181, ISSN 0011-9164, 2015.

SCHMITT, C. C. **Adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em coluna de carvão ativado.** 112 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Curitiba, 2013.

SILVA, M. F. O.; COSTA, L. M. **A indústria de defensivos agrícolas.** BNDES Setorial 35, p. 233-276, 2012.

SILVA, C. M. M. S.; FAY, E. F. **Pesticidas & Ambiente.** Embrapa Informações Tecnológicas, p. 145-192, 2004.

UPADHYAYULA, V. K. K.; DENG S.; MITCHELL M. C.; SMITH G. B. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review, **Science of The Total Environment**, v. 408, Issue 1, p. 1-13, ISSN 0048-9697, 2009.

ZHANG S.; LIU X.; WANG M.; PAN B. Application potential of carbon nanotubes in water treatment: A review, **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, Issue 7, p. 1263-1280, ISSN 1001-0742, 2013.