

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOSIANE PETERNELA

**DESENVOLVIMENTO DE CARVÃO IMPREGNADO COM
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE COBRE POR MÉTODO VERDE
PARA REMOÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS CONTAMINADAS**

MARINGÁ

2016

JOSIANE PETERNELA

**DESENVOLVIMENTO DE CARVÃO IMPREGNADO COM
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE COBRE POR MÉTODO VERDE
PARA REMOÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS CONTAMINADAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PEQ, da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de Gestão, Controle e Preservação Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco

MARINGÁ

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

P479d Peternela, Josiane
Desenvolvimento de carvão impregnado com nanopartículas de óxidos de cobre por método verde para remoção de nitrato em águas contaminadas / Josiane Peternela. -- Maringá, 2016.
100 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

1. Carvão ativado de coco de dendê - Nanopartículas de óxidos de cobre - Impregnação. 2. Carvão ativado de coco de dendê - Adsorção. 3. Nanopartículas de óxidos de cobre - Síntese verde.
4. Água - Contaminação - Nitrato. I. Vieira, Angélica Marquetotti Salcedo, orient. II. Bergamasco, Rosângela, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

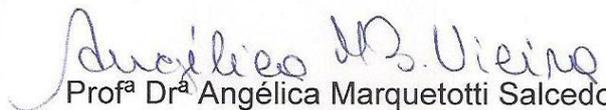
CDD 21.ed. 660.284235

AMMA-003064

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Josiane Peternela perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 25 de fevereiro de 2016.

COMISSÃO JULGADORA


Prof^a Dr^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira
Orientadora / Presidente


Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Membro


Dr^a Marcela Fernandes Silva
Membro

Dedico este trabalho

À Deus, por me sustentar em suas mãos durante toda esta caminhada.

À minha mãe Márcia, por seu incentivo, confiança e amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida.

À minha mãe Márcia, na qual me inspiro todos os dias. Minha eterna gratidão e admiração.

Ao meu irmão Alexandre, à minha cunhada Joelma e aos meus sobrinhos Gabriel e Heitor, pela amizade, pelo apoio e por me mostrarem a pureza e a simplicidade da vida.

Ao meu namorado Rodrigo, pelo apoio, incentivo e por acreditar em mim em todos os momentos, incluindo aqueles em que eu mesma deixei de acreditar.

À Universidade Estadual de Maringá, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e ao Departamento de Engenharia Química, pela oportunidade de realizar o mestrado.

À Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco, pela orientação, oportunidade e confiança repassados desde o início deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira, pela orientação, acolhimento e confiança depositada em mim no desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof^o. Dr^o. Marcelo Fernandes Vieira, pela disposição, pelo apoio e pelas contribuições valiosas dadas ao longo deste projeto.

Aos Pós-doutorandos do LGCPA, Marcela Fernandes Silva, Daniel Mantovani e Letícia Nishi pela ajuda imprescindível em todas as etapas deste projeto, tanto na parte experimental quanto na parte teórica.

À empresa PURIFIC DO BRASIL LTDA, pelos materiais cedidos para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP/UEM, pela realização de grande parte das análises de caracterizações físicas e químicas.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia Química/UEM, pela disposição em ajudar em tudo que foi necessário.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Toledo, pela realização das análises de TXRF.

À mestranda Héllen Karoline Spricigo de Souza, amiga de longa data, pelo companheirismo e pela amizade dedicada em todos os momentos desta caminhada.

À doutoranda Carole Silveira, pelos ensinamentos repassados durante a execução desta pesquisa.

À Crislaine Rodrigues Galan, aluna de mestrado, pela amizade construída ao acaso, que devido à compatibilidade de assunto entre nossos trabalhos esteve presente em várias etapas, tornando a jornada mais leve.

À todos os membros do LGCPA, que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, pelo companheirismo e pela amizade construída ao longo desses dois anos. Em especial aos doutorandos Aline Takaoka, Mariana Oliveira da Silva e Pedro Cardines, pelos sonhos compartilhados, tanto aqueles vendidos no salão paroquial da igreja quanto aqueles idealizados para o futuro.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

Meus Agradecimentos

*“ Por vezes sentimos que aquilo
que fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”*

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

A contaminação por nitrato em águas superficiais e subterrâneas têm se tornado um problema cada vez mais importante no mundo todo. Diversos métodos de desnitrificação da água potável são estudados, como eletrodiálise, filtração por membranas e tratamento biológico, no entanto, a adsorção representa o método mais viável para o tratamento deste poluente. Considerando que o uso de materiais adsorventes sem nenhum tratamento prévio geralmente é ineficaz para a adsorção do íon nitrato, este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de um processo não poluente de síntese e impregnação de nanopartículas de compostos de cobre em carvão ativado, chamado de “síntese verde”, para a melhoria do desempenho do carvão como adsorvente na remoção de nitrato. Para a síntese verde das nanopartículas de óxidos de cobre utilizou-se extrato de folhas de romã (*Punica granatum*) como agente redutor e de estabilização. Os carvões impregnados com nanopartículas de óxidos de cobre foram caracterizados utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difratometria de raios-x (DRX), análise da área superficial específica (BET), área de microporos (método t), volume e diâmetro de microporos (método HK), volume de mesoporos (método BJH), determinação do ponto de carga zero (PCZ) e quantificação do cobre pela técnica TXRF. A partir dos difratogramas de raios-x, foi utilizada a equação de Scherrer para estimar o diâmetro das nanopartículas. Após a caracterização, os carvões preparados foram avaliados na remoção de nitrato da água. Realizaram-se os estudos da cinética, isoterma e termodinâmica dos processos de adsorção. As análises de caracterização mostraram que o método verde de síntese e impregnação de nanopartículas de óxidos de cobre foi eficiente, visto que picos relacionados aos óxidos foram detectados pelo DRX e segundo a equação de Scherrer, esses picos são referentes à nanopartículas, pois o diâmetro estimado das partículas se localiza na faixa de alguns nanômetros, indicando que o agente natural de redução e estabilização utilizado foi eficaz na síntese estudada. Os carvões impregnados apresentaram uma diminuição na área superficial e na área e volume de poros, em relação ao carvão ativado puro, pois a deposição das nanopartículas bloqueou parcialmente os poros. No espectro EDS foi detectado o elemento cobre apenas nas amostras de carvão impregnado. A impregnação de óxidos de cobre aumentou a eficiência na remoção de nitrato pelo carvão ativado puro em mais de 400%. O modelo de equilíbrio de Langmuir foi o que melhor representou os dados experimentais e na análise termodinâmica verificou-se que a reação de adsorção de nitrato é endotérmica no carvão puro e exotérmica nos carvões impregnados com óxidos de cobre. Dentre os carvões avaliados, o carvão impregnado com 1,5% Cu-12h em 25°C apresentou o melhor resultado para a remoção de nitrato, mais de 40% de remoção e capacidade máxima de adsorção de 6,4 mg g⁻¹, o que é muito vantajoso para tratamento de água, pois se trata do menor tempo de impregnação avaliado e de uma reação à temperatura ambiente. Desta forma, o carvão impregnado com nanopartículas de óxidos de cobre apresenta uma alternativa promissora aos métodos de remoção de nitrato convencionais, visto que se trata de um material simples de ser produzido e ambientalmente correto.

Palavras-chave: Carvão ativado. Nanopartículas de óxidos de cobre. Síntese verde. Nitrato.

ABSTRACT

Contamination by nitrate in surface and groundwater has become a growing problem worldwide. Several methods of drinking water denitrification are studied, such as electro dialysis, membrane filtration and biological treatment; however, adsorption is the most viable method for the treatment of this pollutant. Whereas the use of adsorbent materials without prior treatment is generally ineffective for the adsorption of nitrate ion, this study aimed to develop a non-polluting process of synthesis and impregnation of copper compounds nanoparticles on activated carbon, called “green synthesis”, with the purpose of improving the performance of coal as adsorbent for nitrate removal. It was used pomegranate leaf extract (*Punica granatum*) as reducing and stabilizing agent for the green synthesis of nanoparticles. The impregnated carbons with copper oxide nanoparticles were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM) techniques, energy dispersive x-ray (EDX) spectroscopy, x-ray diffraction (XRD), specific surface area (BET) analysis, micropore area (t method), micropore volume and diameter (HK method), mesopore volume (BJH method), point of zero charge (PZC) determination, and copper quantification by TXRF technique. From x-ray diffraction, Scherrer’s equation was used to estimate the nanoparticles diameter. After the characterization, the prepared coals were evaluated in water nitrate removal. Studies of kinetics, isotherms and thermodynamics of adsorption processes were realized. The characterization analysis showed that the synthesis and impregnation of copper oxide nanoparticles using the green method was efficient, since peaks related to the oxides were detected by XRD and according to the Scherrer’s equation, these peaks are related to the nanoparticles, because the particles estimated diameter is located in the range of few nanometers, suggesting that the natural reducing and stabilizing agent used was effective in the green synthesis. The impregnated carbons showed a decrease in surface area, pore’s volume and area compared to pure activated carbon, because the deposition of nanoparticles has partially blocked the pores. EDX spectrum detected the element copper only in impregnated coal samples. The impregnation of copper oxide increased the efficiency of nitrate removal by pure activated carbon by more than 400%. The experimental data were best represented by Langmuir isotherm model and the thermodynamic analysis showed that the nitrate adsorption reaction is exothermic in coal impregnated with copper oxide and endothermic in pure coal. Among the evaluated coals, charcoal impregnated with 1,5%Cu-12h at 25°C showed the best results for nitrate removal, over 40% removal and the maximum adsorption capacity, 6,4 mg g⁻¹, which is very profitable for water treatment, because of its shortest impregnation time and its low temperature reaction (room temperature). Thus, the carbon impregnated with copper oxide nanoparticles presents a promising alternative to conventional methods of nitrate removal, since it is a simple material to be produced and eco-friendly.

Keywords: Activated carbon. Copper Oxide Nanoparticles. Green synthesis. Nitrate

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Taça de Licurgo refletindo luz verde e transmitindo luz vermelha.....	17
Figura 2: Métodos de síntese de nanopartículas.	22
Figura 3: Fitoquímicos responsáveis pela biorredução de íons metálicos.	25
Figura 4: Classificação das isotermas segundo a IUPAC.	33
Figura 5: Classificação das histereses de acordo com a IUPAC.	35
Figura 6: Difratoograma de raios-x do carvão ativado puro.	50
Figura 7: Difratoogramas de raios-x do carvão impregnado com nanopartículas de óxidos de cobre em diferentes concentrações e em diferentes tempos de contato.	51
Figura 8: Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras de carvão ativado a) puro, b) 0,5%Cu-12h (1), c) 1%Cu-12h (2) e d) 1,5%Cu-12h (3).	53
Figura 9: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão ativado puro.	56
Figura 10: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 0,5% Cu -12h (amostra 1).	56
Figura 11: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 1% Cu -12h (amostra 2).	56
Figura 12: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 1,5%Cu -12h (amostra 3).	57
Figura 13: Imagens obtidas por MET dos carvões puro e impregnados com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu -36 h (amostras 7, 8 e 9).	58
Figura 14: Ponto de carga zero do carvão ativado puro e impregnado com 0,5%Cu-12h (1), 1%Cu-12h (2) e 1,5%Cu-12h (3).	59
Figura 15: Remoção de nitrato em pH 7 dos carvões puro e impregnados com óxidos de cobre.	64
Figura 16: Cinética de adsorção do nitrato dos carvões puro e impregnados 3 e 6.	65
Figura 17: Isotermas de adsorção de nitrato sobre o carvão ativado puro.	67
Figura 18: Isotermas de adsorção de nitrato sobre o carvão ativado impregnado 3.	69
Figura 19: Isotermas de adsorção de nitrato sobre o carvão ativado impregnado 6.	70
Figura 20: Diagramas de Van't Hoff correspondentes aos sistemas de adsorção de nitrato sobre carvão ativado puro e impregnado com óxidos de cobre, 3 e 6.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de nanopartículas sintetizadas por meio de extratos vegetais.	23
Tabela 2: Nanopartículas metálicas sintetizadas com extrato de romã.	26
Tabela 3: Denominação dos carvões impregnados.	42
Tabela 4: Diâmetro das nanopartículas de óxidos de cobre estimados pela equação de Scherrer.	52
Tabela 5: Parâmetros da caracterização textural dos carvões puro e impregnados.	55
Tabela 6: PH_{PCZ} dos carvões ativados puro e impregnados com óxidos de cobre (1 a 9).	60
Tabela 7: Quantificação do Cu impregnado, por meio de TXRF, e eficiência de impregnação do método verde.	61
Tabela 8: Porcentagem de remoção e capacidade de adsorção de nitrato dos carvões puro e impregnados com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu no tempo de 24h (4, 5 e 6).	62
Tabela 9: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem dos carvões puro e impregnados com 1,5%Cu-12h (3) e 1,5%Cu-24h (6).	66
Tabela 10: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich aplicadas ao carvão ativado puro.	67
Tabela 11: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich aplicadas ao carvão ativado impregnado com 1,5%Cu-12h (3).	69
Tabela 12: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich aplicadas ao carvão ativado impregnado com 1,5%Cu-24h (6).	70
Tabela 13: Características físicas e capacidades de remoção dos carvões utilizados na adsorção de nitrato.	72
Tabela 14: Energia livre de Gibbs em função da temperatura dos carvões ativados puro e impregnados 3 e 6 no processo de adsorção de nitrato.	74
Tabela 15: Variação da entalpia e entropia dos sistemas de adsorção de nitrato.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - Brunauer, Emmet e Teller

DRX - Difração de raios-X

EDS - Espectro de Energia Dispersiva

HK - Horvath-Kawazoe

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

Np - Nanopartícula

PCZ - Ponto de Carga Zero

TXRF - Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Nanotecnologia e Nanociência	17
3.2 Nanopartículas de Óxido de Cobre	19
3.3 Síntese Verde de Nanopartículas.....	21
3.3.1 Romã (Agente Redutor Natural).....	25
3.4 Impregnação de Nanopartículas Metálicas e de Óxidos Metálicos em Diferentes Suportes	27
3.4.1 Carvão Impregnado com Nanopartículas	28
3.5 Adsorção.....	30
3.5.1 Cinéticas de adsorção	31
3.5.2 Isotermas de adsorção.....	33
3.5.3 Termodinâmica de adsorção	37
3.6 Adsorção para Tratamento de Águas	38
3.6.1 Adsorção para a Remoção de Nitrato	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Preparação dos Carvões Impregnados.....	42
4.2 Caracterização dos Carvões Impregnados.....	43
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	43
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	43
4.2.3 Caracterização Textural Por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	43
4.2.4 Difração de Raios-X (DRX)	44
4.2.5 Determinação do Ponto de Carga Zero dos Adsorventes	44
4.2.6 Análise da Composição Elementar por TXRF	45
4.3 Ensaio de Adsorção de Nitrato	46
4.3.1 Efeito do pH da Solução	46
4.3.2 Cinética de Adsorção	47
4.3.3 Estudo da Isoterma de Adsorção	48
4.3.4 Estudo da Termodinâmica de Adsorção	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1 Caracterização dos Carvões Impregnados.....	50
5.2 Ensaio de Adsorção de Nitrato	62

5.2.1 Estudo Cinético da Remoção dos Íons Nitrato	65
5.2.2 Estudo do Equilíbrio de Adsorção dos Íons Nitrato	66
5.2.3 Estudo dos Parâmetros Termodinâmicos.....	73
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
6.1 Conclusões.....	77
6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
APÊNDICE.....	95

1 INTRODUÇÃO

A contaminação por nitrato em águas superficiais e subterrâneas têm se tornado um problema cada vez mais importante em todo o mundo. Embora o nitrato seja encontrado em concentrações moderadas na maioria das fontes de águas naturais, níveis mais elevados de nitrato na água são resultantes principalmente do despejo não controlado de resíduos urbanos e industriais e do uso excessivo de fertilizantes na agricultura. O nitrato é extremamente solúvel em água e pode se mover facilmente através do solo até os corpos hídricos fontes de água potável, causando um desequilíbrio ambiental que prejudica a qualidade da água e coloca em perigo os seres que dela dependem (Camargo e Alonso, 2006; Mishra e Patel, 2009).

Altas concentrações de nitrato na água estão relacionadas com a ocorrência da meta-hemoglobinemia, ou síndrome do bebê azul, que afeta bebês menores de seis meses de idade, e com casos de disfunções na tireóide, malformações congênitas em recém-nascidos e até mesmo câncer (Tajtáková *et al.*, 2006; Suthar *et al.*, 2009; Kumar *et al.*, 2014).

Diversos métodos são utilizados para a desnitrificação da água potável, como eletrodialise, osmose reversa e tratamento biológico, no entanto esses métodos apresentam algumas limitações como alto custo, ou geração de produtos secundários indesejados, como no caso do tratamento biológico. Sendo assim, a adsorção é considerada uma alternativa mais viável a esses métodos, pois apresenta menor custo, baixo consumo de energia, fácil manipulação e capacidade de regeneração do material utilizado (Schoeman e Steyn, 2003; Jain *et al.*, 2015).

Dentre os materiais utilizados para a adsorção, o carvão é o mais utilizado devido à suas características especiais, como elevada área superficial e elevada porosidade. Apesar disso, para determinados poluentes, é necessária a modificação na estrutura superficial do carvão a fim de melhorar a interação adsorvente/adsorbato no processo de adsorção. A nanotecnologia associada aos processos de adsorção pode melhorar consideravelmente o desempenho de materiais adsorventes já conhecidos. O carvão impregnado com nanopartículas metálicas apresenta uma alternativa promissora para a remoção de íons nitrato da água, visto que interações entre este ânion e metais depositados na superfície do carvão podem favorecer a adsorção deste poluente. Trabalhos relacionados com a remoção de nitrato utilizando carvão ativado geralmente fazem o uso de reagentes para funcionalizar a superfície do carvão e/ou impregnar algum metal na superfície, principalmente zinco (Demiral e Gündüzoğlu, 2010; Khan *et al.*, 2011; Patil e Kulkarni, 2012; Hosseini *et al.*, 2015; Ogata *et al.*, 2015).

Existem vários métodos de síntese de nanopartículas metálicas, no entanto, a maioria deles utiliza equipamentos especiais ou alta energia, o que implica em um alto custo. Além disso, os métodos químicos utilizam produtos que são nocivos ao meio ambiente e aos seres humanos. A síntese verde é uma técnica que vem apresentando excelentes resultados na síntese de nanopartículas metálicas. Esta técnica utiliza produtos naturais como extrato de plantas, algas ou microrganismos na redução dos íons metálicos. Os agentes naturais atuam também como agentes protetores das nanopartículas, impedindo o crescimento excessivo e a aglomeração das mesmas, além de que, não existem diferenças entre as nanopartículas produzidas por meio químico/ físico ou pelo método verde. Desta forma, este método vem recebendo grande destaque, pois se trata de um método simples, de baixo custo e que não utiliza produtos químicos tóxicos, o que o caracteriza como ambientalmente correto (Parsons *et al.*, 2007; Kharissova *et al.*, 2013; Ahmed *et al.*, 2015).

Sendo assim, o intuito deste trabalho foi desenvolver um método verde de síntese e impregnação de nanopartículas de cobre sobre carvão ativado utilizando folhas de romã (*Punica granatum*) e verificar a eficiência dos carvões impregnados na remoção de nitrato da água, a fim de se obter um material modificado por um método não poluente e com desempenho superior ao carvão ativado puro para tratamento de água.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um processo de impregnação de nanopartículas de óxidos de cobre em carvão ativado via síntese verde e avaliar a utilização deste carvão na remoção de nitrato da água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar meios porosos a partir da modificação da superfície do carvão ativado granular vegetal de coco de dendê por meio de impregnação de compostos de Cu, em diferentes concentrações utilizando o método de síntese verde.
- Avaliar o uso de extrato de folhas de Romã (*Punica granatum*) como agente redutor e estabilizante dos compostos metálicos.
- Caracterizar os materiais obtidos, determinando suas características texturais, composicionais, estruturais e morfológicas.
- Avaliar o potencial de adsorção de nitrato aos adsorventes produzidos, em ensaios de batelada, realizando o estudo das curvas cinéticas, das isotermas e da termodinâmica de adsorção.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOTECNOLOGIA E NANOCIÊNCIA

Nanotecnologia significa, literalmente, qualquer tecnologia em nanoescala que tem aplicações no mundo real. O prefixo ‘nano’ representa um bilionésimo, ou seja 10^{-9} , desta forma a nanotecnologia lida com materiais que possuem dimensões na ordem de 10^{-9} metros (1 nanômetro ou nm). Enquanto o termo nanotecnologia é relativamente novo, a existência de estruturas e dispositivos funcionais de dimensões nanométricas não é, o mundo natural é repleto de exemplos de sistemas com estruturas em nanoescala como proteínas, células, vírus e bactérias (Buzea *et al.*, 2007; Bhushan, 2010).

Não se sabe exatamente quando o homem começou a tirar proveito dos materiais nanoestruturados. Sabe-se, porém, que no século 4 d.C., nanopartículas metálicas já eram incorporadas no vidro, um exemplo disso é a Taça de Licurgo exposta no Museu Britânico de Londres. A Taça, constituída de nanopartículas de ouro e prata adicionadas ao vidro, parece verde quando iluminada pela luz do dia (luz refletida), mas se torna vermelha sempre que iluminada por uma luz no interior (luz transmitida). A grande variedade de cores nas janelas das catedrais medievais é outro exemplo antigo do uso de nanopartículas metálicas incorporadas em outros materiais (Poole Jr e Owens, 2003; Ghosh e Pal, 2007).

Figura 1: Taça de Licurgo refletindo luz verde e transmitindo luz vermelha.



Fonte: www.britishmuseum.org (2015).

Apesar disso, somente com os avanços recentes obtidos nas ferramentas de síntese e caracterização de materiais nanoestruturados é que houve uma ampliação no estudo e no uso

industrial desses nanomateriais. Atualmente, a nanotecnologia é uma área de intenso interesse científico impulsionado pelo desejo de fabricar materiais com novas e melhores propriedades devido a uma ampla variedade de aplicações nas áreas de ciências físicas, químicas, biológicas, da saúde e outros campos interdisciplinares da ciência e engenharia (Arruda *et al.*, 2015).

A nanociência pode ser definida como a ciência de objetos e fenômenos que ocorrem na escala de 1 a 100 nm. O intervalo de 1-100 nm foi tomado como faixa de definição pelo Conselho Nacional dos EUA de Ciência e Tecnologia, o qual menciona que propriedades e funções inovadoras e diferenciadoras são desenvolvidas em uma escala de comprimento crítico da matéria tipicamente abaixo de 100 nm. A este nível, propriedades físicas, químicas e biológicas dos materiais diferem em aspectos fundamentais das propriedades da matéria em escala macrométrica (conhecida como *bulk*). Na verdade, na maioria dos casos, isso acontece abaixo de 10 nm. Por outro lado, alguns fenômenos de nanoescala se prolongam para além de 100 nm. O intervalo de 1 a 100 nm, por conseguinte, parece ser adequado para definir uma base, desde que seja mantido em mente que em alguns casos pode-se ultrapassar estes limites (Agrawal, 2013).

Com relação às diferenças nas propriedades dos materiais em nanoescala, estas podem surgir por duas razões principais: em primeiro lugar, os nanomateriais têm uma área relativamente maior, quando comparado com a mesma massa de material no estado *bulk*. À medida que se diminui o tamanho das partículas, a razão superfície/volume aumenta consideravelmente. Isso pode tornar tais materiais quimicamente mais reativos (em alguns casos materiais que são inertes na sua forma macrométrica são reativos quando produzidos em nanoescala) e afetar as suas propriedades elétricas ou de resistência. Em segundo lugar, os efeitos quânticos podem começar a dominar o comportamento da matéria em nanoescala afetando as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos materiais. Os materiais em nanoescala podem ser produzidos em uma dimensão (revestimentos de superfícies muito finas), em duas dimensões (nanofios e nanotubos) ou em três dimensões (nanopartículas) (Society e Engineering, 2004).

As nanopartículas (Np_s) podem ter formas amorfas ou cristalinas. Até certo ponto, a matéria nanoparticulada deve ser considerada outro estado de matéria além dos estados sólido, líquido, gasoso ou plasma, devido às suas propriedades distintas (Buzea *et al.*, 2007). As nanopartículas comumente encontradas em pesquisas científicas são compostas de metais de transição, de óxidos metálicos, silício e carbono. Entre estas, as de óxidos metálicos estão atraindo considerável interesse devido às suas propriedades físicas e químicas únicas que dependem do método de preparação e da dimensão das nanopartículas. Elas podem ser

compostas de uma variedade de materiais, por exemplo: óxido de zinco, dióxido de titânio, óxido de magnésio, óxido de ferro, óxido de cobre, óxido de alumínio, entre outros (Mallakpour e Madani, 2015).

3.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE

O cobre possui dois óxidos naturais: óxido cuproso (Cu_2O) e óxido cúprico (CuO), ambos são semicondutores com *gap* de energia de 2,0 eV e 1,2 eV, respectivamente (Filipič e Cvelbar, 2012). O *gap* de energia, ou *bandgap*, representa a diferença de energia entre o ponto inferior da banda de condução e o ponto superior da banda de valência dos elétrons e quanto menor o valor desta diferença, maior condutividade possui o material (Kittel, 2000). As nanopartículas de óxidos de cobre apresentam propriedades eletrônicas e ópticas modificadas em relação ao seu equivalente em forma *bulk*, devido ao aumento do número de sítios reativos causado pelo aumento da razão superfície/volume (Dagher *et al.*, 2014).

O óxido de cobre II (CuO) é o mais simples membro da família de compostos de cobre, possui uma estrutura monoclínica com excelentes propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, como supercondutividade a alta temperatura, efeitos de correlação eletrônica e dinâmica de spins (Ren *et al.*, 2009). Como um importante semicondutor do tipo p, o CuO possui diversas aplicações, tais como em sensores de gás (Chowdhuri *et al.*, 2004), catálise (Jammi *et al.*, 2009), baterias (Zhang *et al.*, 2005), supercondutores de alta temperatura (Dar *et al.*, 2008) e células de conversão de energia solar (Yin *et al.*, 2005). Na área de economia de energia, o CuO pode melhorar a viscosidade de fluidos de transferência de energia e aumentar a condutividade térmica (Namburu *et al.*, 2007). Para a catálise industrial, nanopartículas de CuO podem substituir catalisadores de metais nobres para a oxidação do monóxido de carbono, o que reduz o custo de produção e melhora a eficiência catalítica (Zhou *et al.*, 2006). Além disso, estruturas cristalinas de CuO possuem propriedades fotocatalíticas ou fotovoltaicas úteis devido à sua banda de energia estreita. O CuO apresenta custo reduzido em relação ao óxido de prata e pode ser facilmente misturado com polímeros para obtenção de compósitos com propriedades químicas e físicas únicas, deste modo, nanopartículas de CuO são usadas como um aditivo na fabricação de lubrificantes, polímeros/plásticos e revestimentos metálicos, pois possuem a capacidade de reduzir a fricção e reparar superfícies desgastadas (Chang *et al.*, 2012). Ainda pode-se destacar que Np_s de CuO possuem atividade antimicrobiana em razão das elevadas áreas superficiais e morfologias cristalinas incomuns (Stoimenov *et al.*, 2002).

O óxido de cobre I (Cu_2O) é um semicondutor do tipo p com estrutura cristalina cúbica (Xi *et al.*, 2010). Possui aplicações promissoras em células de conversão de energia solar, catálise, baterias de lítio e células fotovoltaicas devido ao seu alto coeficiente de absorção óptica, potencial redox apropriado, baixa energia de banda, baixo custo, simplicidade de preparação e não toxicidade (Yin *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2015). Existem estudos que utilizam as nanopartículas de óxido cuproso como agentes antibacterianos e antivirais ou ainda, associam-nas com outros materiais como carvão, sílica, grafeno ou catalisadores, a fim de melhorar o desempenho ou atribuir novas características a esses materiais (Akhavan *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2013; Dubale *et al.*, 2014; Sedighi *et al.*, 2014; Chang *et al.*, 2015; Hang *et al.*, 2015)

É válido ressaltar que para nanopartículas, não somente a sua composição química, mas também suas propriedades morfológicas, como tamanho, forma e propriedades de superfície determinam as suas características (Schwirn *et al.*, 2014). Uma das características que diferencia as nanopartículas das outras partículas é o fato de que alguns materiais que não são estáveis na forma *bulk* e não existem na atmosfera ambiente, podem se tornar substancialmente mais estáveis em nanoescala, pois nesta dimensão, os cristais de um tamanho finito podem assumir uma estrutura cristalina de modo que os átomos, especialmente aqueles na superfície, adotam a configuração de equilíbrio mais estável. Isto ocorre devido à grande contribuição da energia superficial que é capaz de estabilizar uma única fase. Verifica-se que o Cu_2O em nanoescala é relativamente estável quando comparado com Cu_2O em macroescala, o qual facilmente se converte para CuO em contato com ar a temperatura ambiente (Yin *et al.*, 2005).

Outra característica inerente aos materiais nanoestruturados é a diminuição do ponto de fusão de materiais metálicos à medida que o tamanho do material é reduzido para alguns nanômetros. Isto é muito vantajoso para ligas metálicas (metal-nanopartícula metálica) pois a temperatura necessária para que ocorra a ligação diminui, ao mesmo tempo em que após a ligação, as nanopartículas passam a apresentar o ponto de fusão do metal, o que significa que os materiais permanecerão unidos mesmo a temperaturas mais elevadas que os pontos de fusão das nanopartículas metálicas isoladas (Kobayashi *et al.*, 2014).

Quanto à toxicidade, estudos recentes mostram que as nanopartículas de cobre e compostos de cobre são agentes antibacterianos eficazes (Rubilar *et al.*, 2013; Booshehri *et al.*, 2015). O mecanismo comumente aceito de ação antibacteriana de nanomateriais a base de cobre é a liberação de íons Cu^{2+} . Esses íons danificam a membrana celular bacteriana por meio de interações eletrostáticas e entram nas células para interromper a função enzimática, o que causa a morte das bactérias (Ren *et al.*, 2009). Por outro lado, as nanopartículas são reconhecidas

mais ativas. Em primeiro lugar, o tamanho de partícula pequeno e grande área superficial lhes permite interagir intimamente com a membrana celular (Ramyadevi *et al.*, 2012). Em segundo lugar, partículas micronizadas possuem atividade antibacteriana muito reduzida, uma vez que grandes partículas de metal/óxido metálico são insolúveis em água e não produzem a concentração eficaz do íon (Gunawan *et al.*, 2011).

Considerando que essas propriedades estão relacionadas com o tamanho, a morfologia e com as características físicas e químicas das nanopartículas, o desenvolvimento de um método de síntese em que essas variáveis possam ser controladas tornou-se um campo de grande interesse (Sharma *et al.*, 2009). Várias técnicas convencionais vêm sendo utilizadas ao longo dos anos para a síntese de nanopartículas de óxidos de cobre, no entanto, a toxicidade e o alto custo dos materiais e equipamentos envolvidos nestas técnicas acarretaram a necessidade do desenvolvimento de uma rota simples, direta e não poluente para a preparação das nanopartículas de óxidos metálicos. Uma via alternativa que se encaixa nesses requisitos é a síntese verde, que será abordada no próximo tópico (Dagher *et al.*, 2014; Elumalai e Velmurugan, 2015).

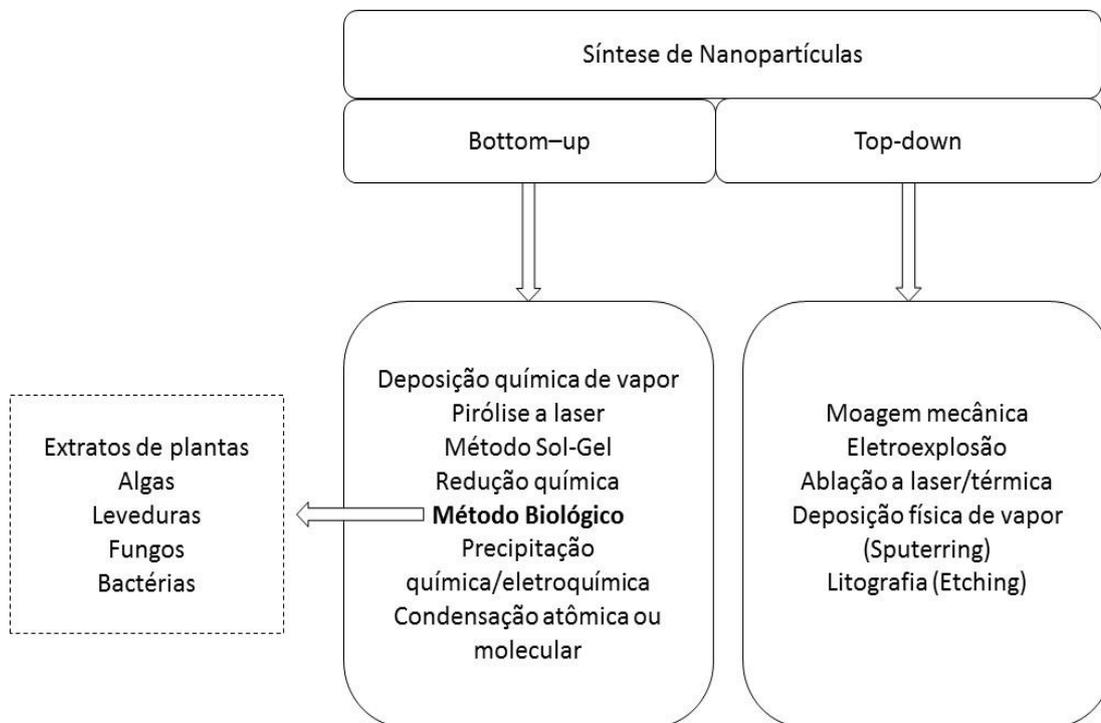
3.3 SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS

A síntese verde de nanopartículas está se tornando uma área muito importante da química, da biologia e da ciência dos materiais. Embora a redução biológica de metais utilizando extrato de plantas seja conhecida desde o início de 1900, os produtos dessa redução ainda não eram estudados. Apenas recentemente é que a produção biológica de nanopartículas metálicas começou a ser investigada. Contudo, nanopartículas metálicas têm sido produzidas por outros métodos há bastante tempo (Ali *et al.*, 2013).

Geralmente, os métodos de fabricação de nanopartículas são divididos em duas principais categorias: "top-down" (de cima para baixo) e "bottom-up" (de baixo para cima), de acordo com os processos envolvidos na criação das estruturas nanométricas. A abordagem "top-down" é aquela na qual grandes objetos se tornam menores pela miniaturização. Técnicas que removem os átomos da estrutura e aquelas que adicionam átomos à estrutura de maneira controlada são as bases desta abordagem. Por outro lado, a abordagem "bottom-up" busca construir um conjunto em nanoescala a partir de componentes atômicos ou moleculares com base em mecanismos e tecnologias complexas. Basicamente, esta área de nanofabricação usa átomos ou moléculas pequenas como blocos de construção de estruturas multi-níveis e é extremamente promissora, uma vez que não gera desperdício de materiais (Schwartz, 2005;

Biswas *et al.*, 2012). A Figura 2 mostra alguns exemplos dos métodos de síntese de nanopartículas baseados nas duas abordagens descritas acima.

Figura 2: Métodos de síntese de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de Iravani (2011) e Ahmed *et al.* (2015).

Várias limitações e desvantagens são apresentadas na maioria dos métodos de síntese de nanopartículas, como por exemplo o alto custo econômico, devido à necessidade de equipamentos especiais, altas pressões ou temperaturas. Além disso, nos métodos químicos é comum o uso de substâncias tóxicas, corrosivas e inflamáveis, como solventes orgânicos e inorgânicos, o que gera subprodutos nocivos ao meio ambiente. Por este motivo, a biossíntese de nanopartículas surge como uma alternativa aos métodos físicos e químicos, tornando-se um importante ramo da nanotecnologia (Wang *et al.*, 2014; Ahmed *et al.*, 2015).

A biossíntese de nanopartículas, ou síntese verde, é um método com grande custo-benefício e ambientalmente correto (eco-friendly), no qual não é necessário o uso de altas pressões, temperaturas, energia ou produtos químicos tóxicos. Esta técnica utiliza reagentes naturais como plantas, microrganismos, vitaminas, açúcares e polímeros biodegradáveis como agentes redutores e de proteção. Dentre esses, os materiais a base de plantas são as melhores opções, pois as nanopartículas obtidas por este meio são mais estáveis e a taxa de produção é rápida, tendo a possibilidade de aplicação em larga escala. Além disso, as nanopartículas são

produzidas extracelularmente, o que torna o processo mais simples (Nabikhan *et al.*, 2010; Kharissova *et al.*, 2013; Sharma *et al.*, 2015).

As nanopartículas sintetizadas utilizando de plantas têm as mesmas estruturas e propriedades das nanopartículas obtidas por métodos químicos e físicos. Na biossíntese podem ser utilizadas diferentes partes das plantas tais como folhas, raízes, látex, sementes e caule (Parsons *et al.*, 2007; Kharissova *et al.*, 2013). Muitos pesquisadores relataram a utilização de extratos vegetais na obtenção de nanopartículas, e dentre estas, as metálicas são as mais comuns, embora vários óxidos e sais de metais também são relatados. A Tabela 1 apresenta uma relação com alguns desses estudos.

Tabela 1: Exemplos de nanopartículas sintetizadas por meio de extratos vegetais.

Planta	Nanopartícula	Diâmetro (nm)	Referência
<i>Aloe vera</i>	CuO	22	(Kumar, P. V. <i>et al.</i> , 2015)
<i>Aloe vera</i>	ZnO	25-40	(Sangeetha <i>et al.</i> , 2011)
Banana (<i>Musa paradisiaca</i>)	Au	300	(Bankar <i>et al.</i> , 2010)
Chá verde (<i>Camellia sinensis</i>)	Fe	20	(Wang <i>et al.</i> , 2014)
Cravo-da-índia (<i>Syzygium aromaticum</i>)	Cu	5-40	(Subhankari e Nayak, 2013)
Erva-de-touro (<i>Tridax procumbens</i>)	Cu ₂ O	70-80	(Gopalakrishnan <i>et al.</i> , 2012)
Eucalipto (<i>Eucalyptus globules</i>)	Fe	80	(Wang <i>et al.</i> , 2014)
<i>Ficus religiosa</i>	CuO	577	(Sankar, Maheswari, <i>et al.</i> , 2014)
Gerânio (<i>Pelargonium graveolens</i>)	Ag	16-40	(Shankar <i>et al.</i> , 2003)
Hibisco (<i>Hibiscus rosa sinensis</i>)	Ag/Au	13/14	(Philip, 2010)
Mamão (<i>Carica papaya</i>)	CuO	140	(Sankar, Manikandan, <i>et al.</i> , 2014)
<i>Moringa oleifera</i>	Ag	40	(Vasanth <i>et al.</i> , 2014)

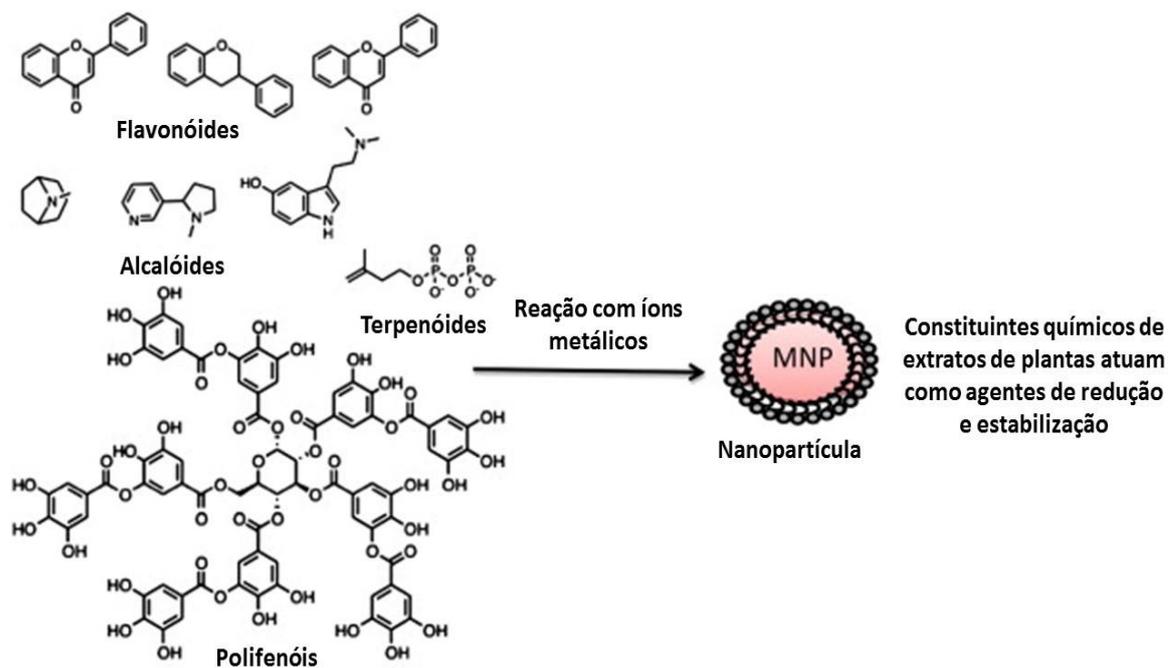
<i>Moringa oleifera</i>	Au	3-5	(Anand <i>et al.</i> , 2015)
Oliveira (<i>Olea europae</i>)	Ag	20-25	(Khalil <i>et al.</i> , 2014)
<i>Rosa rugosa</i>	Ag/Au	12/11	(Dubey <i>et al.</i> , 2010)
Soja (<i>Glycine Max</i>)	Pd	15	(Petla <i>et al.</i> , 2011)
Stevia (<i>Stevia rebaudiana</i>)	Ag	2-50	(Yilmaz <i>et al.</i> , 2011)

A natureza do extrato da planta, a sua concentração, a concentração do precursor metálico, o pH, a temperatura e o tempo de contato afetam a quantidade, velocidade de produção e outras características das nanopartículas (Dwivedi e Gopal, 2010). Naika *et al.* (2015) obtiveram nanopartículas esféricas de CuO com diâmetro entre 5 e 10 nm utilizando extrato de folhas de *Gloriosa superba* como agente redutor. Já Kumar, B. *et al.* (2015) sintetizaram CuO nanoestruturado por meio do extrato das folhas e dos frutos de *Rubus glaucus*, as nanopartículas obtidas tinham entre 43 e 52 nm e eram de forma esférica, enquanto que Jayakumarai *et al.* (2015) obtiveram CuO na escala de 100 nm utilizando extrato de folhas de *Albizia lebbbeck*.

Extrato de folhas de amendoim (*Arachis hypogaea*) foi utilizado na síntese de nanopartículas de Cu₂O por Ramesh *et al.* (2011), em que as nanopartículas apresentaram diâmetros entre 30 e 50 nm. Já Riya e George (2015) obtiveram nanopartículas de Cu₂O com diâmetro médio de 34 nm utilizando extrato de folhas de chá verde (*Camellia sinensis*).

A maioria das plantas contém inúmeras moléculas que combatem os radicais livres, tais como compostos fenólicos, compostos nitrogenados, vitaminas, açúcares redutores, terpenóides e outras que são ricas em atividade antioxidante. Os grupos hidroxilo e carboxílicos presentes nessas moléculas podem atuar como agentes redutores e agentes de estabilização na síntese de nanopartículas. A estabilidade das nanopartículas pode ser atribuída à formação de ligações estáveis entre nanopartículas e fitoquímicos presentes no extrato vegetal (Mohamad *et al.*, 2014)

Os compostos fenólicos são uma classe de fitoquímicos encontrada em todas as plantas. Acredita-se que eles sejam os principais agentes ativos na síntese das nanopartículas e que os mesmos mecanismos moleculares que conferem propriedades antioxidantes para estas moléculas devem promover a redução de íons metálicos. O principal mecanismo é a abstração de hidrogênio devido a presença de grupos OH nas moléculas dos compostos fenólicos (Rodríguez-León *et al.*, 2013; Mohamad *et al.*, 2014). A Figura 3 representa um esquema simplificado de alguns dos fitoquímicos responsáveis pela biorredução de íons metálicos.

Figura 3: Fitoquímicos responsáveis pela biorredução de íons metálicos.

Constituintes químicos de extratos de plantas

Fonte: Adaptado de Mittal *et al.* (2013).

De um modo geral, o mecanismo de síntese de nanopartículas metálicas por meio de extratos de plantas inclui três fases principais: 1) a fase de ativação, durante a qual ocorre a redução dos íons e a nucleação dos átomos metálicos reduzidos; 2) a fase de crescimento, durante a qual as nanopartículas pequenas adjacentes se aglutinam espontaneamente em partículas maiores, fazendo com que a estabilidade termodinâmica das nanopartículas aumente; 3) a fase de terminação do processo, em que é determinada a forma final das nanopartículas. À medida em que o tempo da fase de crescimento aumenta, as nanopartículas tendem a se agregar tomando formas irregulares, como prismas e hexaedros. Dentro da fase de terminação, as nanopartículas adquirem a conformação energética mais favorável, este processo é fortemente influenciado pela capacidade de estabilização dos extratos de plantas (Makarov *et al.*, 2014).

3.3.1 Romã (Agente Redutor Natural)

A romã (*Punica granatum*) é uma planta originária da parte central da Ásia, em particular o Irã, de onde se espalhou para o resto do mundo. É uma espécie perene, considerada resistente à seca, suporta o calor e prospera bem em áreas áridas e semiáridas, mesmo sob condições desérticas. Atualmente, a romã é cultivada em todo o mundo, em condições climáticas variadas,

o que indica a sua flexibilidade, adaptabilidade e ampla diversidade genética (Rodríguez *et al.*, 2012; Da Silva *et al.*, 2013).

É conhecido que a romã é uma boa fonte de antioxidantes. Esta atividade antioxidante está associada principalmente aos compostos fenólicos. Os polifenóis são a principal classe de fitoquímicos encontrada em quase todas as partes da romãzeira, mas são mais abundantes nos frutos, especialmente nas cascas. Nos frutos, os compostos fenólicos estão presentes sob a forma de antocianinas, catequinas, punicalinas, ácido elágico e punicalagina, esta última possui propriedades antioxidantes, antibacteriana e antifúngica. Já nas folhas, os principais compostos fenólicos encontrados são os taninos (punicalina) e os flavonóides, incluindo luteolina e apigenina. No entanto, a composição química das folhas pode variar dependendo da cultura, da região de crescimento, do clima e das práticas de cultivo e armazenamento (Jurenka, 2008; Zhang *et al.*, 2010; Ismail *et al.*, 2012; Da Silva *et al.*, 2013).

A síntese verde de nanopartículas utilizando a planta da romã como agente redutor e estabilizante vem sendo reportada por vários autores. As nanopartículas metálicas de prata e ouro estão presentes na maioria desses estudos, os quais estão sintetizados na Tabela 2.

Tabela 2: Nanopartículas metálicas sintetizadas com extrato de romã.

Constituinte do extrato da romã	Nanopartícula	Diâmetro (nm)	Referência
Casca (4 g L ⁻¹)	Ag	30	(Edison e Sethuraman, 2013)
Casca (75 g L ⁻¹)	Ag	20	(Abdelmonem e Amin, 2014)
	Au	50	
Casca (200 g L ⁻¹)	Ag	5	(Ahmad <i>et al.</i> , 2012)
	Au	10	
Fruto (200 g L ⁻¹)	Au	32	(Elia <i>et al.</i> , 2014)
Fruto (850 g L ⁻¹)	Ag	5-50	(Nadagouda <i>et al.</i> , 2014)
	Au	400	
Sementes (100 g L ⁻¹)	Ag	30	(Chauhan <i>et al.</i> , 2011)
Sementes	Ag-Au	12	(Kumari <i>et al.</i> , 2015)

Como visto, sementes, cascas e frutos são as principais fontes de agentes redutores utilizados na síntese de nanopartículas, embora as folhas da romã apresentem forte atividade

antioxidante (Zhang *et al.*, 2010). Machado *et al.* (2013) avaliaram a capacidade antioxidante do extrato de folhas de 26 espécies de plantas, incluindo maçã, morango, limão, laranja, eucalipto, chá preto e chá verde, e concluíram que dentre todas, o extrato de folhas de romã apresentou a segunda maior atividade antioxidante, perdendo apenas para as folhas de carvalho, que não são encontradas tão facilmente no Brasil. Quanto à utilização de romã na biossíntese de compostos de cobre, os estudos ainda são limitados, dentre os poucos encontrados na literatura pode-se citar Tavakoli *et al.* (2013) que estudaram a influência de diferentes concentrações do suco de romã na produção de nanopartículas de iodeto de cobre (CuI). Eles concluíram que a concentração do suco influenciou no tamanho, morfologia e agregação das nanopartículas.

3.4 IMPREGNAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E DE ÓXIDOS METÁLICOS EM DIFERENTES SUPORTES

Diversos estudos relacionam as nanopartículas com outros materiais, utilizando-os como suporte. As vias de preparação dos materiais suportados com nanopartículas comumente empregadas são semelhantes às vias de síntese de nanopartículas e podem ser subdivididas em rotas físicas (por exemplo, ultrassom, micro-ondas, ablação a laser), químicas (por exemplo, redução química, impregnação úmida, redução eletroquímica, deposição química de vapor, coprecipitação) e físico-químicas (ou seja sono-eletroquímica e spray pirólise) (White *et al.*, 2009). Perelshtein *et al.* (2009) utilizaram o método de ultra-som para impregnação de nanopartículas de CuO em fibras de algodão, a fim de se obter um tecido com propriedades bactericidas. Já Reznickova *et al.* (2013) adicionaram nanopartículas de ouro ao vidro utilizando a deposição física de vapor. Gupta e Ganesan (2015) impregnaram nanopartículas de ouro sobre esferas de sílica por meio de técnicas eletroquímicas para a fabricação de um eletrodo que determina simultaneamente os ácidos úrico e ascórbico. Enquanto que Ding *et al.* (2015) depositaram nanopartículas de óxido de ferro sobre quitosana polimerizada por um método de precipitação química.

Não existem muitos registros na literatura a respeito da impregnação de nanopartículas sobre outros materiais utilizando rotas verdes. Contudo, estudos recentes mostram que esta via é eficiente tanto na síntese como na deposição de nanopartículas em diferentes suportes. Nanopartículas de prata foram impregnadas em fibras de algodão por Ravindra *et al.* (2010) por meio de extratos aquosos de folhas de eucalipto (*Eucalyptus citriodora*) e de figueira-de-bengala (*Ficus bengalensis*). Já Vivekanandhan, Christensen, *et al.* (2012) impregnaram

nanopartículas de prata sobre celulose utilizando extrato de folhas de curry (*Murraya koenigii*). Nasrollahzadeh, Sajadi, *et al.* (2015) impregnaram nanopartículas de cobre sobre zeólitas utilizando extrato aquoso de flores de camomila (*Anthemis xylopoda*). Baruah *et al.* (2015) suportaram nanopartículas de paládio em celulose utilizando extrato do tronco de *Artocarpus lakoocha Roxb*, enquanto que Ye *et al.* (2016) desenvolveram um compósito de nanopartículas bimetálicas de platina e ouro suportadas em polímero PDA (polidopamina) e grafeno, utilizando ácido ascórbico (vitamina C) como agente redutor.

3.4.1 Carvão Impregnado com Nanopartículas

O carvão ativado tem sido frequentemente associado com as nanopartículas, devido a suas excelentes propriedades. Este é um material com natureza predominantemente amorfa que possui elevada área superficial, elevada porosidade, baixa densidade, estruturas de poros bem desenvolvidas e alta reatividade superficial. Essas propriedades dependem do material de origem, do processo de produção e de ativação. É muito utilizado como adsorvente devido a sua elevada capacidade de adsorção para vários compostos orgânicos presentes no ar e na água, também possui aplicações na catálise, como catalisador ou suporte, na medicina, em eletrodos e em filtros de gás (Patil e Kulkarni, 2012; Abioye e Ani, 2015; Maneerung *et al.*, 2016).

Como suporte de nanopartículas, o carvão ativado é uma ótima opção, pois além de apresentar uma alta área específica, é resistente a ambas as condições ácidas e básicas, a sua superfície pode ser funcionalizada de modo a fornecer um controle dos locais de carregamento, a sua estrutura de poros pode ser adaptada para maior adsorção de metais, é estável a temperaturas elevadas em condições anóxicas (ausência de oxigênio e presença de nitrato) e pode ser queimado para recuperação de catalisadores usados (Atkinson *et al.*, 2011).

Extrato vegetal de folhas de ipê-de-jardim (*Tecoma stans*) foi utilizado na biorredução e impregnação de íons de prata, provenientes do nitrato de prata, sobre a superfície de nanotubos de carvão. O procedimento foi realizado a temperatura ambiente e não utilizou nenhum outro reagente químico. Depois da impregnação, o carvão foi lavado com álcool e sonicado, para retirar os resíduos indesejáveis do extrato. Vivekanandhan, Venkateswarlu, *et al.* (2012) conseguiram demonstrar a eficiência do método com nanopartículas de prata de 5 nm depositadas sobre os nanotubos de carvão.

Já Pei *et al.* (2013) depositaram nanopartículas de prata sobre carvão ativado de casca de coco, pelo método de redução química. O procedimento incluiu a funcionalização do carvão ativado com ácido nítrico, utilizou nitrato de prata como precursor do metal e citrato de trisódio

e dimetiletanolamina (DMAE) como agentes redutores químicos. O carvão preparado foi testado para remoção de tolueno (composto orgânico volátil) e de bactérias (*S. aureus* e *E. coli*) do ar em ambientes fechados. A impregnação foi muito eficaz para a exterminação das bactérias, no entanto houve um pequeno decréscimo na eficiência de remoção do tolueno, que variou com a concentração de prata utilizada na impregnação.

Zhang *et al.* (2015) desenvolveram um eletrodo para determinação da glicose no sangue humano com nanopartículas de CuO impregnadas sobre esferas de carvão pelo método de ultrassom, utilizando nitrato de cobre como fonte dos íons de cobre. O sensor foi altamente seletivo, apresentou boa precisão e reprodutibilidade e foi aplicado com sucesso para a análise da concentração de glicose em amostras de soro humano.

Esferas de carvão foram carregadas com nanopartículas de Cu/Cu₂O por meio da síntese hidrotérmica a 180°C. Li, Y. *et al.* (2015) utilizaram essas esferas modificadas como catalisadores na reação de degradação do corante alaranjado de metila. Eles conseguiram a remoção de mais de 93% do corante.

Quanto ao uso do carvão para adsorção de contaminantes, embora as propriedades estruturais dos carvões ativados sejam eficazes na sua capacidade de adsorção, interações específicas de adsorbato/adsorvente desempenham um papel importante no processo de adsorção. Melhorias nas propriedades do carvão ativado podem ser obtidas com a impregnação de metais sobre a sua superfície (Hosseini *et al.*, 2015). Liu *et al.* (2011) desenvolveram carvões ativados de talos de lótus com nanopartículas de cobre e ferro impregnadas na superfície. A ativação e funcionalização dos carvões foram realizadas com ácido fosfórico e ultrassom e como precursores das nanopartículas foram utilizados nitrato de cobre e nitrato de ferro, nenhum outro reagente químico foi necessário para a impregnação. Os carvões impregnados foram testados como adsorventes na remoção de cefalexina, ambos melhoraram o desempenho do carvão puro, dentre todos, o carvão com nanopartículas de ferro obteve o melhor resultado.

Já Shah *et al.* (2015) impregnaram nanopartículas de ferro sobre a superfície do carvão ativado utilizando o método de impregnação úmida com permanganato de potássio e sulfato de ferro como precursor do metal. Os carvões modificados foram utilizados na adsorção dos pigmentos azul de metileno e alaranjado de metila. A impregnação aumentou em mais de 90% a eficiência dos carvões na remoção desses contaminantes.

Carvão ativado impregnado com nanopartículas de CuO foi utilizado por Nekouei *et al.* (2015) para a remoção do corante azul brilhante alizarina (AB129). A síntese e impregnação das partículas foi realizada pelo método solvo térmico no qual foram utilizados os seguintes solventes: DMSO, etilenodiamina e ácido oleico, em temperatura de 80°C. A capacidade de

adsorção do carvão impregnado foi de mais de 65 mg g⁻¹ e o equilíbrio da adsorção foi estabelecido em menos de 25 min.

Como visto, a nanotecnologia vem sendo utilizada para melhorar o desempenho de materiais adsorventes devido à alta reatividade e grande superfície de contato apresentada pelas nanopartículas, o que favorece a remoção de diversos contaminantes pela técnica da adsorção, promovendo um aumento do interesse nesta técnica tradicional de tratamento de poluentes (Yunus *et al.*, 2012).

3.5 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfície externa por unidade de peso de sólido, mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são geralmente sólidos com partículas porosas (Gomide, 1988).

Dependendo das circunstâncias, a união entre o sólido adsorvente e o adsorbato poderá ser tão forte que a adsorção apresenta as características de uma reação química. Este tipo de processo chama-se adsorção ativada ou quimissorção. Em outras situações a união é fraca e o processo pode ser invertido com facilidade, de modo a liberar a substância adsorvida, este tipo é chamado de adsorção física (Gomide, 1988).

Na **quimissorção**, as forças envolvidas são forças de valência do mesmo tipo daquelas que operam na formação de compostos químicos. Neste processo, a natureza química do adsorvente pode ser alterada de tal maneira que na dessorção, as espécies originais não podem ser recuperadas, logo, a quimissorção é considerada irreversível. Como a energia da quimissorção é da mesma ordem de grandeza que a variação de energia numa reação química entre um sólido e um líquido, a quimissorção pode ser do tipo exotérmica ou endotérmica. Uma vez que as moléculas adsorvidas são ligadas à superfície por ligações de valência, elas irão normalmente ocupar determinados sítios de adsorção na superfície e somente uma camada de moléculas quimicamente adsorvidas será formada, ou seja, neste caso a adsorção ocorre em monocamada (Iupac, 1976).

Já a **adsorção física** é similar à condensação, devido aos tipos de forças envolvidas. O processo é exotérmico e o calor de adsorção é relativamente pequeno, da ordem de 1 a 15 kcal mol⁻¹. As forças de atração entre as moléculas e a superfície sólida são fracas. Essas forças de

van der Waals consistem na interação entre dipolos permanentes, entre um dipolo permanente e um dipolo induzido, e/ou entre átomos neutros e moléculas. A quantidade de substrato fisicamente adsorvido diminui rapidamente com o aumento de temperatura e, acima de sua temperatura crítica, apenas pequenas quantidades de uma substância são fisicamente adsorvidas. A adsorção física é um processo reversível e as etapas de adsorção e dessorção podem ser realizadas repetidamente, sem modificação das características da superfície ou do adsorbato, além disso, na fisissorção podem haver múltiplas camadas de moléculas adsorvidas (Hill, 1999; Fogler *et al.*, 2002).

3.5.1 Cinéticas de adsorção

O conhecimento da cinética de adsorção é de grande importância para a compreensão do desempenho e dos mecanismos envolvidos durante a adsorção. A partir da análise cinética, a velocidade de adsorção de soluto, que determina o tempo de residência necessário para a conclusão do processo de adsorção, pode ser estabelecida. Esta velocidade depende das características físico-química das substâncias envolvidas (adsorvente e adsorbato) e das condições do sistema como pH, temperatura e concentração. Nas últimas décadas, vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever a cinética do processo de adsorção. Os modelos de difusão levam em consideração três etapas consecutivas: (1) difusão externa através da película de líquido em torno das partículas de adsorvente (2) difusão interna no líquido contido nos poros do adsorvente e (3) adsorção entre o adsorbato e os sítios ativos. Já os modelos de reação são baseados no processo de adsorção como um todo, sem considerar as etapas citadas acima. Os modelos cinéticos empregados com maiores frequências são os de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem (Qiu *et al.*, 2009; Rocha *et al.*, 2012; Matouq *et al.*, 2015).

O modelo cinético de pseudo primeira-ordem, também conhecido como equação de Lagergren, é amplamente utilizado para a adsorção de um adsorbato a partir de uma solução aquosa e é baseado na capacidade de adsorção do sólido (Vimonses *et al.*, 2009). A equação é dada pela seguinte expressão (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Após a integração e aplicando-se as condições de contorno: $q_t = 0$; $t = 0$ e $q_t = q_t$; $t = t$, obtém-se a equação 3.2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (3.2)$$

Rearranjando a equação 3.2 de forma analítica:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (3.3)$$

Em que, k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem (min^{-1}), e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}) e t é o tempo da adsorção em min.

O modelo de pseudo segunda-ordem, proposto por Ho e Mckay (1999), é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e tem sido aplicado para a análise cinética da quimissorção. O modelo está expresso na equação 3.4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.4)$$

Após a integração e aplicando-se as condições de contorno: $q_t = 0$; $t = 0$ e $q_t = q_t$; $t = t$, obtém-se a equação 3.5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.5)$$

Rearranjando a equação 3.5 de forma analítica:

$$q_t = \frac{k_2 \cdot t \cdot q_e^2}{(1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (3.6)$$

Em que q_t e q_e são as quantidades adsorvidas no tempo t e no equilíbrio respectivamente (mg g^{-1}), t é o tempo em min e k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

A capacidade de adsorção q_t do adsorvente é dada pela equação do balanço de massa, em que a quantidade de adsorbato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorbato removida da solução, ou, em termos matemáticos (Matouq *et al.*, 2015):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (3.7)$$

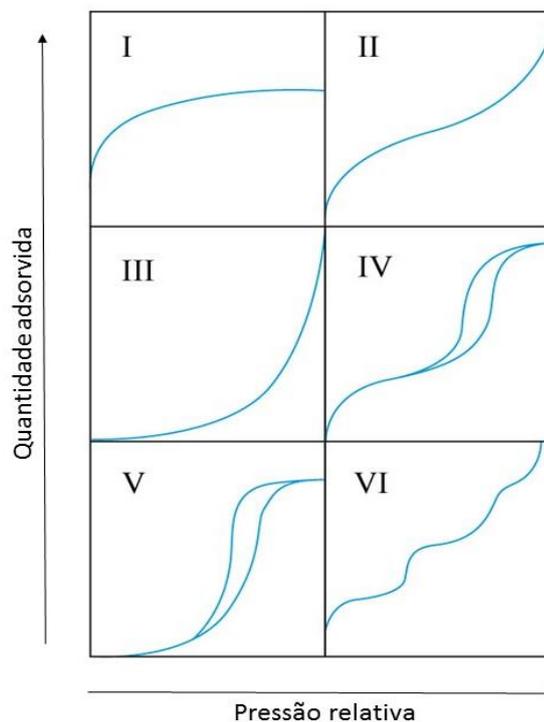
Na qual q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}), C_0 e C_t são as concentrações inicial e no tempo t do adsorbato na solução, respectivamente (mg L^{-1}), m é a massa de

adsorvente (g) e V é o volume da solução (L). Quando o sistema entra em equilíbrio a capacidade de adsorção é calculada com base na concentração de equilíbrio C_e , portanto, q_t passa a ser denominado q_e .

3.5.2 Isotermas de adsorção

O termo “isoterma” é usado para definir as curvas de equilíbrio de adsorção. Uma isoterma descreve o fenômeno de retenção de uma substância proveniente de uma fase móvel por um sólido em várias concentrações ou pressões, dependendo se a fase móvel for líquida ou gasosa, a temperatura constante. A forma das isotermas é a primeira ferramenta experimental para diagnosticar a natureza de um processo de adsorção específico (Moreno-Castilla, 2004; Limousin *et al.*, 2007). Segundo a IUPAC elas podem ser agrupadas em 6 tipos diferentes de acordo com a Figura 4.

Figura 4: Classificação das isotermas segundo a IUPAC.



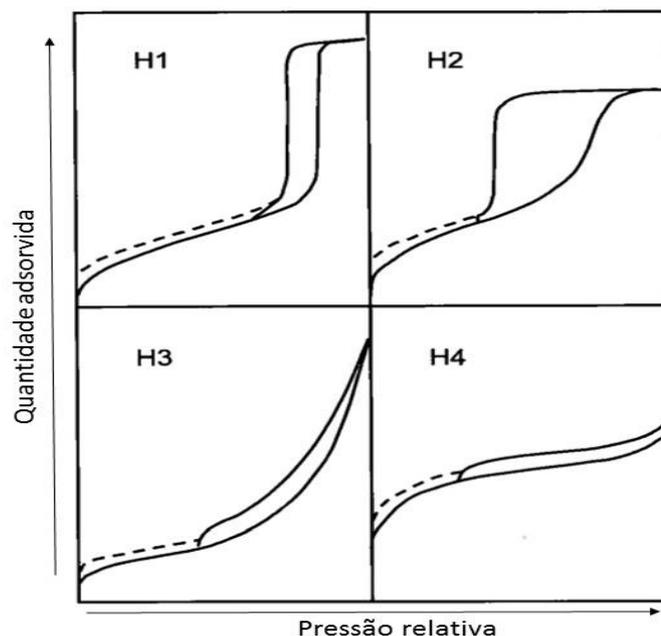
Fonte: Adaptado de Sing (1985).

A isoterma do Tipo I é caracterizada por uma alta quantidade adsorvida inicialmente à baixas pressões, seguida por uma região plana. Esta isoterma é característica de materiais microporosos e é obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada. Uma vez

completado quase todo o volume de microporos, a isoterma permanece constante. A isoterma do Tipo II é a forma comum da isoterma obtida a partir de um sólido não poroso ou macroporoso e representa uma adsorção em mono e multicamadas. A isoterma do Tipo III não é muito comum, pois representa o caso em que as moléculas de adsorbato têm maior afinidade umas pelas outras do que pela superfície dos adsorventes. Já a isoterma do Tipo 4 é marcada pela presença da histerese. Neste caso, a curva da dessorção não se sobrepõe à curva da adsorção, pois as moléculas de adsorbato não dessorvem tão facilmente como elas adsorvem, devido à condensação do vapor no interior dos poros. Este tipo de isoterma é encontrado em sólidos mesoporosos. A isoterma do tipo V também não é muito comum, da mesma forma que na do Tipo III, as interações adsorvente-adsorbato são fracas e assim como no Tipo IV, a curva de dessorção difere da curva de adsorção devido à presença de mesoporos. A forma do degrau da isoterma do Tipo VI depende do sistema e da temperatura e representa uma adsorção em multicamadas sobre uma superfície não porosa (Sing, 1985; Lowell *et al.*, 2012).

Existe também uma classificação empírica que correlaciona a forma das histereses de adsorção na Figura 4 (IV e V) com a geometria do poro de um material mesoporoso. A Figura 5 mostra a classificação de acordo com a IUPAC dos tipos de histereses encontrados nas isotermas. A do tipo H1 é muitas vezes associada com materiais porosos constituídos por canais de poros cilíndricos. A do Tipo H2 é atribuída a materiais em que a distribuição de tamanho e a forma dos poros não são bem definidas ou ainda, indicam poros do tipo garrafa. Já os materiais que dão origem às histereses H3 e H4 possuem poros em formato de fendas (Lowell *et al.*, 2012).

As curvas tracejadas nas histereses da Figura 5 refletem a formação de histerese em baixa pressão, a qual pode estar associada com a mudança de volume do adsorvente, como por exemplo, a expansão de poros não rígidos ou a adsorção irreversível de moléculas em poros da mesma largura da molécula adsorvida, o que altera de maneira permanente a estrutura do adsorvente (Alothman, 2012).

Figura 5: Classificação das histereses de acordo com a IUPAC.

Fonte: Adaptado de Sing (1985).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio versus a concentração de equilíbrio. Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Por meio delas pode-se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e descrever o comportamento dos dados experimentais. O fato desses modelos apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização, pois as equações podem ser linearizadas (Do Nascimento *et al.*, 2014).

3.5.2.1 Modelos Teóricos de Equilíbrio de Adsorção

A isoterma de **Langmuir** assume que ocorre uma adsorção monocamada sobre uma superfície uniforme, com um número finito de sítios de adsorção. Cada sítio pode acomodar apenas uma única molécula adsorvida. Sendo assim, a superfície vai eventualmente atingir o ponto de saturação, no qual será alcançada a máxima adsorção de superfície. O modelo também presume que a energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas nas proximidades. Isto implica que as forças entre as moléculas adsorvidas nas proximidades são insignificantes e que a probabilidade de adsorção sobre um sítio vazio é independente do sítio adjacente estar ocupado ou não (Hill,

1999; Farhan *et al.*, 2012). A forma não linear do modelo de isoterma de Langmuir é descrita como (Langmuir, 1916):

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.8)$$

Na qual q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio; q_{max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção; b (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir e C_e (mg L^{-1}) é a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio.

Os parâmetros da isoterma de Langmuir podem ser utilizados para prever a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente por meio do fator de separação ou parâmetro de equilíbrio adimensional, R_L , expresso da seguinte forma:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (3.9)$$

Em que b é a constante de Langmuir e C_0 é a concentração inicial da solução a ser adsorvida. O valor do fator de separação, R_L , fornece informações importantes sobre a natureza da adsorção. Este indica que o tipo de isoterma de Langmuir pode ser irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$) (Farhan *et al.*, 2012).

A isoterma de **Freundlich** é a mais antiga relação conhecida que descreve a adsorção não-ideal e reversível, sem estar restrita à formação de monocamada. Este modelo empírico pode ser aplicado para adsorção de camadas múltiplas, com uma distribuição não uniforme de calor de adsorção e afinidades eletrônicas sobre uma superfície heterogênea. Historicamente, foi desenvolvido para a adsorção sobre carvão animal, demonstrando que a razão entre o adsorbato sobre uma determinada massa de adsorvente e o soluto não foi uma constante a diferentes concentrações de soluções. Nesta perspectiva, a quantidade adsorvida é o somatório da adsorção sobre todos os sítios, sendo que os sítios mais reativos são ocupados por primeiro e a energia de adsorção diminui exponencialmente até a conclusão do processo de adsorção (Foo e Hameed, 2010). A equação não linear do modelo de Freundlich é da seguinte forma (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.10)$$

Na qual, q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio; C_e (mg L^{-1}) é a concentração de equilíbrio do adsorbato na solução; K_F é a constante de Freundlich que representa a capacidade de adsorção do sólido ($\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$) e $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície. O valor de n indica o grau de não-linearidade entre a concentração da solução e a adsorção: se $n = 1$, então a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção; se $n < 1$, a adsorção é um processo químico; se $n > 1$, então é uma adsorção física (Farhan *et al.*, 2012).

3.5.3 Termodinâmica de adsorção

Parâmetros termodinâmicos de processos de adsorção, tais como constantes de equilíbrio, capacidade máxima de adsorção e mudanças na entalpia e entropia, fornecem informações fundamentais sobre os mecanismos envolvidos e são essenciais para o desenvolvimento de sistemas de adsorção/dessorção. A variação da energia livre de Gibbs, ΔG° , é o critério fundamental da espontaneidade de um sistema. As reações ocorrem espontaneamente a uma dada temperatura se ΔG° possui um valor negativo. A energia livre de Gibbs pode ser calculada por meio das equações 3.11 ou 3.12 a seguir (He *et al.*, 2010; Salvestrini *et al.*, 2014):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_D \quad (3.11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3.12)$$

Em que, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura em K , k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico ou coeficiente de distribuição (adimensional), ΔH° é a variação da entalpia da adsorção (KJ mol^{-1}) e ΔS° é a variação da entropia da adsorção ($\text{KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Isolando o $\ln k_D$ da equação 3.11 e substituindo ΔG° pela expressão 3.12, obtém-se a relação linear de Van't Hoff (3.13) que relaciona a constante de equilíbrio termodinâmico com a temperatura.

$$\ln k_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.13)$$

Na qual ΔH° é a variação da entalpia da adsorção (KJ mol^{-1}), ΔS° é a variação da entropia da adsorção ($\text{KJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura em K.

Os valores de ΔH° e ΔS° podem ser encontrados através do diagrama de Van't Hoff $\ln k_D \times 1/T$, no qual pode ser ajustada uma reta com coeficiente angular igual a $-\Delta H^\circ/R$ e coeficiente linear igual a $\Delta S^\circ/R$ (Hanafiah *et al.*, 2012).

A constante de equilíbrio termodinâmico pode ser calculada relacionando a quantidade de soluto adsorvida na fase sólida (q_e) com a quantidade de soluto remanescente na fase líquida (C_e), no equilíbrio, de acordo com a relação $k_D = q_e/C_e$. No entanto, quando o melhor modelo ajustado aos dados experimentais de equilíbrio é o de Langmuir, alguns autores utilizam a constante de equilíbrio b como o coeficiente de distribuição no cálculo dos parâmetros termodinâmicos (Gupta e Bhattacharyya, 2005; Yaacob *et al.*, 2008; Demiral e Gündüzoğlu, 2010; Hanafiah *et al.*, 2012).

3.6 ADSORÇÃO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS

A qualidade das nossas fontes de águas está se depreciando dia após dia devido à adição contínua de produtos químicos indesejáveis sobre elas. As principais fontes de contaminação da água são a industrialização, a urbanização, as atividades agrícolas e as mudanças ambientais. Centenas de poluentes orgânicos e inorgânicos são encontrados contaminando os recursos hídricos. As águas superficiais e subterrâneas em muitos lugares do mundo estão contaminadas e já não são próprias para o consumo humano. Ainda, segundo a ONU, estima-se que em 2050 a população mundial atinja o número de 9,6 bilhões de habitantes e o mundo pode estar sob grande escassez de água potável. Portanto, a remoção de poluentes tóxicos da água é imprescindível no atual cenário (Ali *et al.*, 2012; Onu, 2013).

Diversas técnicas têm sido extensivamente desenvolvidas e utilizadas para reduzir os contaminantes das águas, tais como filtração por membrana, troca iônica, coagulação/floculação, precipitação, osmose reversa, oxidação, eletrólise e adsorção. Devido aos elevados valores de investimento e custos de manutenção de tais técnicas, a adsorção pode ser considerada como o método mais competitivo, uma vez que é um método simples e de baixo custo, de fácil manipulação, não gera subprodutos indesejáveis e não precisa de altas temperaturas ou pressões operacionais (Grassi *et al.*, 2012; Maneerung *et al.*, 2016).

Segundo diversos autores, a adsorção pode ser utilizada com eficiência para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos da água, como fármacos, pesticidas e herbicidas, óleos e

graxas, compostos fenólicos, compostos aromáticos, corantes, tintas, metais pesados, entre muitos outros contaminantes. A natureza do adsorvente é um fator que influencia diretamente na adsorção, pois este é o principal responsável pela remoção de qualquer poluente da água. Desta forma, inúmeros tipos de materiais são utilizados para desempenhar esta função, porém os mais comuns são carvão ativado derivado de diversas fontes, argilominerais como sepiolitas e minerais como zeólitas (Li *et al.*, 2002; Yu *et al.*, 2009; Grassi *et al.*, 2012; Rashed, 2013; Park *et al.*, 2016).

3.6.1 Adsorção para a Remoção de Nitrato

O nitrato (NO_3^-) é uma das formas iônicas mais comuns de nitrogênio dissolvidas em ecossistemas aquáticos. Estes íons podem estar presentes naturalmente como resultado de fenômenos naturais, por exemplo, a decomposição de matérias orgânicas por bactérias. No entanto, o uso excessivo de fertilizantes nitrogenados associado com o despejo de efluentes industriais, urbanos ou rurais nos corpos hídricos fez com que aumentasse a concentração de nitrato das águas superficiais e subterrâneas, causando um desequilíbrio ambiental que prejudica a qualidade da água e coloca em perigo a vida dos seres que dela dependem (Camargo e Alonso, 2006).

As consequências para a saúde humana da exposição a níveis elevados de nitrato na água potável são de grande preocupação. Um dos problemas mais conhecidos é a meta-hemoglobinemia, também conhecida como "síndrome do bebê azul", que pode afetar bebês com menos de seis meses de idade. Esta síndrome ocorre porque bactérias entéricas convertem o nitrato em nitrito, que concorre com o oxigênio pelos sítios ativos da hemoglobina, resultando em falta de oxigênio e podendo levar à morte por asfixia. Os bebês são predispostos a esta doença devido a vários fatores fisiológicos, que incluem maior ingestão de fluido por peso corporal, maior percentagem de hemoglobina fetal e pH do estômago mais elevado, o que permite a sobrevivência de bactérias redutoras de nitrato (Fewtrell, 2004; Suthar *et al.*, 2009).

A presença de altas concentrações de nitrato também é associada ao risco de câncer. No organismo humano, os nitratos podem se combinar com compostos nitrogenados, principalmente as aminas e formar compostos N-nitrosos, como as nitrosaminas, que possuem grande potencial cancerígeno. Outros problemas relacionados com a ingestão em excesso de nitratos através da água são os riscos de malformação congênita e disfunções na tireoide de crianças e mulheres grávidas (Tajtáková *et al.*, 2006; Gatseva e Argirova, 2008; Kumar *et al.*, 2014).

Tendo em vista os diversos problemas de saúde associados ao excesso de nitrato na água potável, vários órgãos de regulamentação ambiental, incluindo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) estabeleceram um limite máximo de contaminação de 10 mg L⁻¹ de nitrato nas águas de abastecimento (United States, 2012). No Brasil, a Portaria nº. 2914/2011 do Ministério da Saúde segue esses parâmetros internacionais e prevê que a máxima concentração permitida de nitrato, em águas para consumo humano, seja de 10 mg-NO₃-N L⁻¹ ou 45 mg-NO₃ L⁻¹ (Brasil, 2011).

Devido a sua alta estabilidade e solubilidade, o nitrato possui uma baixa tendência de precipitação e adsorção, o que dificulta a remoção desses íons utilizando tecnologias convencionais de tratamento de água. Os métodos de tratamento mais comuns utilizados para remover ou reduzir o nitrato (NO₃⁻) incluem troca iônica, osmose reversa, eletrodialise e desnitrificação biológica, no entanto esses métodos possuem um alto custo e requerem pós-tratamento da água devido aos resíduos corrosivos ou biológicos gerados. Por isso, modificações físicas e químicas nas superfícies de materiais adsorventes tem sido feitas para melhorar a capacidade de adsorção, o que possibilita remover os íons nitrato utilizando esses materiais modificados, incluindo a adsorção como técnica alternativa às demais tecnologias (Shrimali e Singh, 2001; Bhatnagar e Sillanpää, 2011; Loganathan *et al.*, 2013).

Demiral e Gündüzoğlu (2010) sintetizaram carvão vegetal utilizando bagaço de cana-de-açúcar e ativaram a superfície com diferentes concentrações de cloreto de zinco (ZnCl₂) a diferentes temperaturas. O melhor carvão foi aquele ativado a 700°C impregnado com ZnCl₂ numa razão de 3:1, com o qual os autores conseguiram uma capacidade de adsorção de 9 a 27 mg g⁻¹ de nitrato de uma solução, nas temperaturas de 25°C a 45°C, respectivamente, em pH 3.

Já Ogata *et al.* (2015) removeram nitrato utilizando carvão vegetal derivado de grãos de soja. O carvão passou por um tratamento ácido com ácido clorídrico e foi carbonizado a diferentes temperaturas. Os autores obtiveram carvões com capacidades de adsorção de 11 a 37 mg g⁻¹ de nitrato de uma solução a 25°C e o melhor resultado foi obtido com o carvão calcinado a 600°C.

A remoção de nitrato utilizando carvão ativado granular de lignina modificado com cloreto de zinco foi investigada por Khan *et al.* (2011). O carvão ativado foi modificado com diferentes razões de impregnação química (ZnCl₂:Carvão) em três temperaturas de ativação (400°C, 500°C e 600°C). A capacidade máxima de adsorção (10,8 mg g⁻¹) foi obtida com o carvão ativado a 500°C com uma razão de impregnação de 2:1.

Ota *et al.* (2013) compararam a eficiência na remoção de nitrato do carvão ativado granular comercial F400 com o mesmo carvão seguido de diferentes tratamentos ácidos e

diferentes temperaturas de calcinação. A capacidade máxima de adsorção do carvão comercial foi de $8,7 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto que o mesmo carvão, após ser oxidado com ácido nítrico 8 M a 350°C e desgaseificado com gás hélio a 900°C para remover os grupos carboxílicos da superfície, apresentou uma capacidade de remoção de nitrato de 13 mg g^{-1} .

Nanocompósitos de óxido de magnésio (MgO) impregnados em biocarvões derivados de bagaço-de-cana, pinha, beterraba, algodão e casca de amendoim foram utilizados por Zhang *et al.* (2012) na adsorção de nitrato. O melhor adsorvente produzido foi biocarvão derivado de casca de amendoim com nanopartículas de 42 nm de MgO impregnadas. A capacidade de adsorção de nitrato deste adsorvente foi de 95 mg g^{-1} em 24 h.

Existem poucos estudos a respeito da remoção de nitrato utilizando carvão ativado impregnado com nanopartículas metálicas. Wang *et al.* (2014) reportaram a remoção de nitrato utilizando nanopartículas metálicas de ferro, isoladas, sintetizadas por método verde. Eles conseguiram uma capacidade de adsorção de 13 e $9,7 \text{ mg g}^{-1}$ utilizando Nps de ferro sintetizadas com extrato de folhas de chá verde e eucalipto, respectivamente. Como já foi visto, a impregnação de metais pode acrescentar novas propriedades à superfície do carvão ativado e melhorar seu desempenho como adsorvente (Khalkhali e Omidvari, 2005). Desta forma, esta é uma área com grande potencial de aplicação para carvões modificados com nanopartículas metálicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DOS CARVÕES IMPREGNADOS

A síntese verde das nanopartículas de óxidos de cobre seguiu metodologia adaptada de Wang *et al.* (2014). Como agente redutor/estabilizante natural, foi utilizado extrato aquoso de folhas frescas de romã (*Punica granatum*) colhidas na cidade de Maringá-PR. O extrato foi preparado adicionando 60 g de folhas frescas de romã a um 1 litro de água destilada a 80°C, a mistura foi deixada sob agitação em agitador magnético mantendo-se o aquecimento a 80°C por 1 h. Após, a mistura foi resfriada a temperatura ambiente, o líquido foi filtrado para a separação do material sólido e o extrato vegetal foi utilizado em seguida.

Foram utilizadas concentrações de cobre de 0,5%, 1% e 1,5% relacionadas à massa de carvão ativado. As quantidades necessárias de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) foram solubilizadas em água destilada. Adicionou-se ao carvão ativado vegetal de coco de dendê, a uma proporção de 2:1 (V/V), o extrato vegetal e cada solução de metal. Agitou-se os materiais preparados em incubadora refrigerada com agitação (TE-421 TECNAL), a temperatura ambiente por 12, 24 e 36 h/160 rpm, e posteriormente secou-os em estufa (SXCR/42 STERILIFER) a 50°C, obtendo assim 9 adsorventes que foram denominados de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3: Denominação dos carvões impregnados.

Amostra	Condições de preparo
1	0,5% Cu – 12 h
2	1% Cu – 12 h
3	1,5% Cu – 12 h
4	0,5% Cu – 24 h
5	1% Cu – 24 h
6	1,5% Cu – 24 h
7	0,5% Cu – 36 h
8	1% Cu – 36 h
9	1,5% Cu – 36 h

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES IMPREGNADOS

Os carvões impregnados com nanopartículas de óxidos de cobre e o carvão puro foram caracterizados segundo as análises mencionadas a seguir.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

O MEV é um método de imagem de superfície em que feixes eletrônicos incidem ao longo da superfície da amostra e interagem com esta para gerar sinais que refletem a composição atômica e detalhes da topografia superficial da amostra (Lin *et al.*, 2014). O equipamento utilizado para a realização das análises, foi o modelo Shimadzu SS-550 SuperScan Scanning Electron Microscope que possui acoplado um sistema EDS (Energia Dispersiva de Raios-X) que fornece um mapeamento dos elementos químicos presentes na superfície da amostra analisada.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica na qual um feixe de elétrons é transmitido através de uma amostra ultrafina e interage conforme passa pela amostra. No MET, amostras cristalinas interagem com os feixes de elétrons por difração e não por absorção (Joshi *et al.*, 2008). As fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no equipamento JEOL JEM-1400 com 120 kV. As amostras de carvão ativado puro e impregnados foram depositadas em um porta amostra (grid) de Cu (com malha de 200 mesh) recoberto por uma fina película de carbono puro (CF200-Cu, EMS). As amostras maceradas foram dispersas em álcool etílico, sonicadas em ultra-som por 2 min e gotejadas sobre os grids de cobre, por último, os grids contendo as amostras foram secos em temperatura ambiente para então seguir para análise no microscópio de transmissão.

4.2.3 Caracterização Textural Por Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A adsorção de nitrogênio é uma técnica de caracterização de área superficial amplamente utilizada, baseada na adsorção de moléculas de gás sobre a superfície de materiais sólidos (Grassian, 2008). Neste estudo foi utilizado um sistema de adsorção de gases Quantachrome, que realiza a adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂) a 77K, seguindo a técnica básica

recomendada pela IUPAC para a caracterização da estrutura porosa de adsorventes. A partir desta caracterização, foram obtidas a área superficial específica, determinada pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller a área de microporos (método t), distribuição de tamanho de poros (métodos DA e HK), volume e diâmetro de microporos (método HK) e volume e diâmetro de mesoporos (método BJH).

4.2.4 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X pode ser descrita simplesmente como a reflexão de um feixe paralelo de raios-X incidentes sobre os planos cristalinos de uma amostra. O DRX é uma ferramenta para a caracterização do tamanho dos cristais, formas e distorções da estrutura, embora seja limitado para materiais desordenados (Lin *et al.*, 2014). Para as análises de Difração de raios-X (DRX) foi utilizado um difratômetro Bruker-AXS, modelo D8 ADVANCE com fonte de radiação de emissão de cobre Cu-K α e varredura de 2 θ variando de 15° a 85° com passo de 2°. Os difratogramas foram interpretados utilizando o banco de dados do software MDI Jade 5 XRD Pattern Processing & Identification, versão 5.0.0.37. O tamanho das partículas foi estimado pela equação de Scherrer (4.1), na qual D é o diâmetro médio das partículas; K é a constante que depende da forma das partículas (forma esférica, K=0,89); λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (radiação Cu-K α , $\lambda=1,54056\text{\AA}$); β é a largura na metade da altura do pico de difração (FWHM) e θ é ângulo de difração (Koch, 2007).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

4.2.5 Determinação do Ponto de Carga Zero dos Adsorventes

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos”. O procedimento consiste em colocar em contato uma mistura de 50 mg da amostra com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH variando de 1 a 12, utilizando para o ajuste soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, ambas com concentrações de 0,1 M e 1 M, à temperatura ambiente (25°C), com agitação de 180 rpm em incubadora com agitação mecânica orbital, medindo o pH após 24 h de equilíbrio (Da Silva Guillarduci *et al.*, 2006; Mimura *et al.*, 2010). A diferença entre o pH inicial e final ($\Delta\text{pH} = \text{pH}$

inicial – pH final) foi representada graficamente em relação ao pH inicial (pH_0) e onde a curva intercepta o eixo X foi verificado o ponto de carga zero.

4.2.6 Análise da Composição Elementar por TXRF

As concentrações elementares foram determinadas pela técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF) (Marca: Bruker, Moledo: S2 PICOFOX). Para a fase líquida, o preparo das amostras consistiu na mistura de 990 μL de amostra e 10 μL de solução padrão de Gálio (1000 mg L^{-1}) disposta em um disco refletor de quartzo previamente preparado. Na fase sólida, fez-se a homogeneização de 30 mg da amostra previamente seca à 100°C e moída na granulometria de 50 μm , em 2,5 mL de solução de Triton TM X-100 (Sigma Aldrich) à 1% e 150 μL de solução padrão de Gálio (1000 mg L^{-1}).

O preparo dos discos de quartzo consistiu em lavagens sequenciais com solução de RBS 50TM 5%, ácido nítrico 10%, água Milli-Q, com aquecimento brando em todas as etapas. Ao final dessa sequência de lavagens, os discos foram secos e foi pipetado no centro destes 5 μL de silicone em isopropanol para posterior fixação da alíquota no centro do refletor. Em seguida, 5 μL de amostra previamente preparada foram pipetados no centro do disco de quartzo, sendo estes secos por 24 horas.

Os refletores foram irradiados por um feixe de Molibdênio com energia de 20 keV durante 600 segundos, sendo os raios-X característicos, emitidos pela amostra, coletados em um detector semicondutor. O número de contagens de raios X foi então convertida em concentração elementar pelo programa S2PICOFOX, relacionando-se a sensibilidade e a intensidade relativa de cada elemento, e ainda a concentração do padrão interno presente na amostra.

A eficiência de impregnação foi calculada a partir dos valores da porcentagem de cobre realmente existente na superfície do carvão ativado ($\%Cu_{\text{real}}$), verificada por meio da análise de TXRF, e da porcentagem de cobre teórica ($\%Cu_{\text{teórica}}$), baseada na quantidade de cobre adicionada na solução de impregnação. A equação 4.2 foi utilizada para o cálculo da eficiência de impregnação, η , dada em porcentagem.

$$\eta = \frac{\%Cu_{\text{real}}}{\%Cu_{\text{teórica}}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE NITRATO

Os ensaios de adsorção de nitrato foram realizados em batelada seguindo metodologia de Öztürk e Bektaş (2004). Primeiramente foi avaliado o efeito do pH inicial da solução utilizando o carvão ativado puro e três carvões ativados impregnados com nanopartículas de óxidos de cobre, a fim de selecionar o pH de trabalho mais adequado. Após a definição de um valor de pH, repetiu-se a mesma metodologia, porém sem variação de pH, para os demais carvões impregnados a fim de se escolher os melhores adsorventes para seguir com os próximos testes, ou seja, aqueles que apresentaram a maior remoção de nitrato da solução no menor tempo de contato de agitação. Então, foram realizados os estudos das cinéticas e isoterms de adsorção, em três temperaturas, utilizando os dois melhores carvões impregnados e o carvão ativado puro.

4.3.1 Efeito do pH da Solução

Para investigação do efeito do pH da solução no processo de adsorção de nitrato em carvão ativado, foram preparadas soluções nitrato de sódio (ANIDROL) a 100 mg L^{-1} com pHs 3, 7 e 10, sendo utilizadas soluções de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o ajuste do pH. Foram realizadas bateladas de experimentos em incubadora refrigerada com agitação a 25°C , 140 rpm, durante 3 h, utilizando 25 mL das soluções de nitrato de sódio e 0,25 g de cada carvão. Ao término deste período, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e a concentração de nitrato em solução analisada em espectrofotômetro UV-vis HACH DR 5000 a 205 nm, conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). A duração deste teste foi determinada com base no tempo de equilíbrio de outros estudos que utilizaram carvão ativado para a remoção de nitrato, os quais descreveram o equilíbrio de adsorção em tempos de 5 min (Namasivayam e Sangeetha, 2005), 45 min (Öztürk e Bektaş, 2004; Rezaee *et al.*, 2008), 60 min (Afkhami *et al.*, 2007; Bhatnagar *et al.*, 2008) e 250 min (Kilpimaa *et al.*, 2014). Desta forma, realizou-se este experimento no tempo de 180 min, por ser um tempo médio estimado a partir dos registros da literatura.

A quantidade removida de nitrato (R) foi calculada utilizando a equação 4.3 a seguir:

$$R = \frac{C_0 - C_m}{C_0} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Na qual, R é a porcentagem de nitrato removida da solução pelo carvão analisado, C_0 é a concentração inicial da solução de nitrato (mg L^{-1}) e C_m é a concentração de nitrato remanescente na solução após o processo de adsorção (mg L^{-1}).

A capacidade de adsorção de nitrato em cada pH pelos carvões estudados foi avaliada de acordo com a equação (4.4):

$$q_{\text{pH}} = \frac{(C_0 - C_{\text{final}}) V}{m} \quad (4.4)$$

Na qual q_{pH} é a capacidade de adsorção de nitrato em determinado pH (mg g^{-1}), C_0 e C_{final} são as concentrações inicial e final do adsorbato na solução após 180 min, respectivamente (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

O experimento foi realizado em duplicata e o desvio padrão das amostras foi calculado de acordo com a equação descrita por Bussab e Morettin (2010).

$$d_p(x) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (4.5)$$

Em que, d_p é o desvio padrão, x_i é a concentração de nitrato na solução em cada experimento, \bar{x} é a média aritmética das concentrações obtidas nas duplicatas e n é o número de amostras.

4.3.2 Cinética de Adsorção

O estudo cinético foi realizado seguindo a mesma metodologia da etapa anterior, na qual foi determinado o melhor pH de trabalho e os dois melhores adsorventes. Foram realizadas bateladas de experimentos em incubadora refrigerada com agitação a 25°C , 140 rpm, durante 4 h, utilizando 25 mL de solução de nitrato de sódio (ANIDROL) a 100 mg L^{-1} , pH 7, e 0,25 g de carvão puro e impregnado. Os intervalos de tempo avaliados foram 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min, onde para cada intervalo foi preparado um frasco com a solução contaminante e o adsorvente. Todas as amostras foram filtradas e analisadas em espectrofotômetro UV-VIS HACH DR 5000 a 205 nm. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda-ordem, representados pelas equações 4.6 e 4.7, respectivamente.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (4.6)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot t \cdot q_e^2}{(1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (4.7)$$

Em que q_t e q_e são as quantidades de nitrato na fase sólida no tempo t e no equilíbrio, respectivamente (mg g^{-1}); k_1 é a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo primeira-ordem (min^{-1}) e k_2 é a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

4.3.3 Estudo da Isoterma de Adsorção

Para avaliar o equilíbrio de adsorção, a concentração da solução de nitrato de sódio foi variada de 10 a 100 mg L^{-1} . Os ensaios consistiram em agitar durante 4 h a 140 rpm, frascos individuais com 0,25 g dos adsorventes com 25 ml da solução de nitrato de cada concentração, nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C. Após o teste, as amostras foram filtradas e analisadas em espectrofotômetro UV-VIS HACH DR 5000 a 205 nm. Aos dados experimentais de equilíbrio foram ajustadas as isotermas de Langmuir e Freundlich, representadas pelas equações 4.8 e 4.9 respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4.8)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.9)$$

Em que q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), b é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), K_F é a constante de Freundlich que representa a capacidade de adsorção do sólido ($\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$) e $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

A confiabilidade do ajuste dos dados experimentais pelos modelos teóricos foi verificada de acordo com o coeficiente de correlação linear (R^2) e com o erro médio relativo (EMR) calculado conforme a equação 4.10:

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_1^n \frac{|q_{exp} - q_{obs}|}{q_{obs}} \quad (4.10)$$

Em que, q_{exp} e q_{obs} são os valores das quantidades adsorvidas de nitrato por massa de carvão obtidos experimentalmente e por meio das equações fornecidas pelos modelos teóricos, respectivamente.

4.3.4 Estudo da Termodinâmica de Adsorção

As características termodinâmicas da adsorção foram expressas numericamente através das variações de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs, com o objetivo de verificar os possíveis mecanismos de adsorção. Os valores da energia livre de Gibbs e das variações de entalpia e entropia dos sistemas foram calculados de acordo com as equações (3.11) e (3.13), respectivamente, citadas no tópico anterior.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

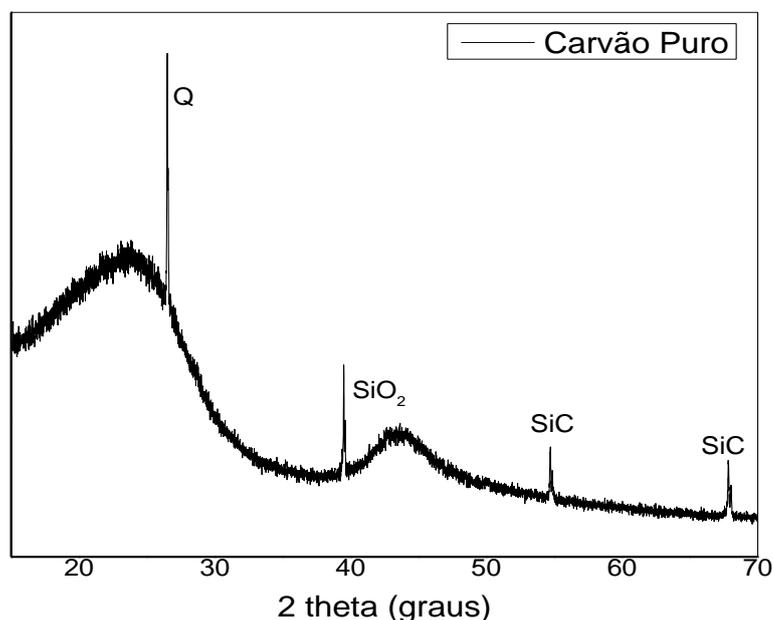
Neste tópico serão apresentados os resultados do estudo do método verde de síntese e impregnação de nanopartículas de óxidos de cobre sobre a superfície do carvão ativado vegetal de coco de dendê, utilizando extrato de folhas de romã como agente redutor, por meio das análises de caracterização dos carvões ativados, puro e impregnados com cobre. Além disso, serão apresentados os resultados dos ensaios de adsorção de nitrato utilizando como materiais adsorventes o carvão puro e os carvões modificados, por meio dos quais foram realizados estudos da cinética, do equilíbrio e da termodinâmica de adsorção, demonstrando uma possível aplicação prática dos carvões impregnados com óxidos de cobre.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES IMPREGNADOS

Para verificar a eficiência da ação do extrato vegetal de folhas de romã como agente de redução e proteção das nanopartículas de óxidos de cobre, foram realizadas as análises de caracterizações dos carvões ativados puro e impregnados, a fim de se obter informações sobre suas propriedades físicas e químicas para efeito de comparação dos carvões antes e após a modificação com o cobre.

Primeiramente, apresenta-se na Figura 6 o resultado da difratometria de raios-X (DRX) do carvão ativado vegetal puro. O gráfico está plotado entre $2\theta = 15^\circ$ até $2\theta = 70^\circ$ e demonstra os únicos picos cristalinos encontrados sobre a matriz amorfa do carvão.

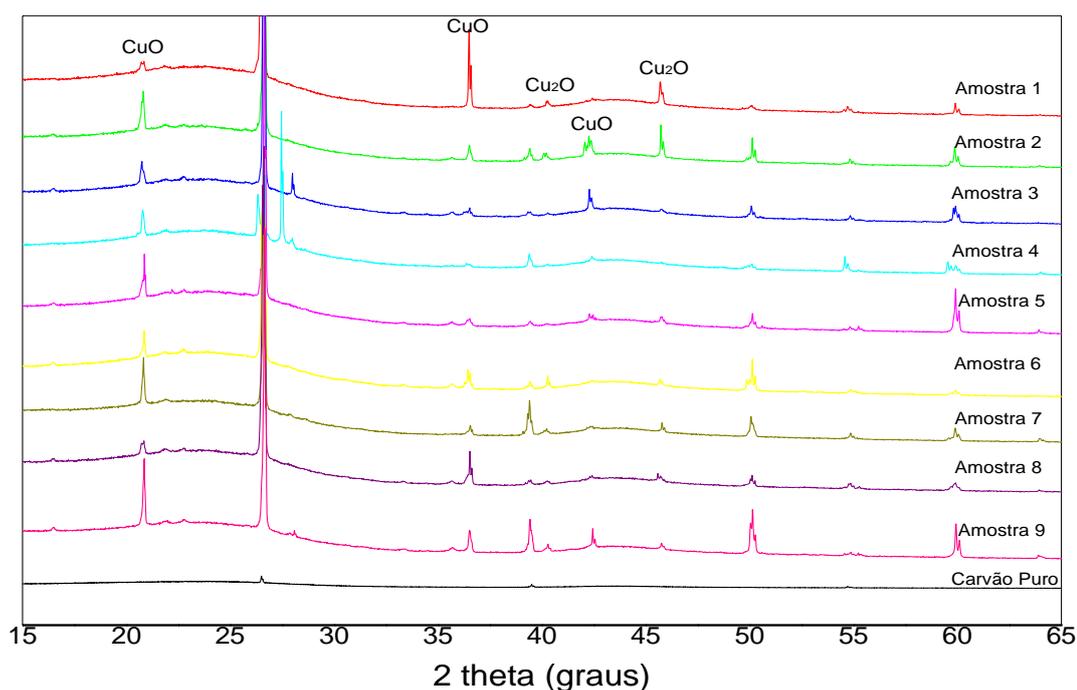
Figura 6: Difratoograma de raios-x do carvão ativado puro.



Por meio da Figura 6 verifica-se a existência do halo localizado em torno de 25° que é típico do carbono amorfo (Lima *et al.*, 2013). O pico observado em $2\theta \cong 27^\circ$ é proveniente de uma interferência causada pelo quartzo utilizado no porta amostra do equipamento. Foletto *et al.* (2006) também relataram a existência deste sinal no espectro cristalino de silicato de sódio. Já os picos localizados em $2\theta \cong 39,7; 54,6$ e $67,8^\circ$ são provenientes do dióxido de silício e do carbeto de silício, respectivamente (JCPDS 18-1170 e JCPDS 22-1301), visto que o carvão é de origem vegetal e o silício é um de seus componentes naturais.

Na Figura 7 estão apresentadas as análises de DRX dos carvões puro e impregnados com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu nos três tempos de contato 12h, 24h e 36h (amostras 1 a 9). Por meio dos difratogramas foi possível observar outros picos característicos de substâncias cristalinas sobre a matriz amorfa do carvão nas amostras dos carvões impregnados.

Figura 7: Difratogramas de raios-x do carvão impregnado com nanopartículas de óxidos de cobre em diferentes concentrações e em diferentes tempos de contato.



Analisando a Figura 7 nota-se que a curva do carvão puro é aparentemente linear em relação às outras amostras e que o halo típico do carbono amorfo localizado em torno de 25° é mais atenuado em relação às amostras de carvão impregnado, devido à intensidade dos picos cristalinos que surgiram com a impregnação do cobre. Em alguns casos, este halo quase desaparece completamente com a impregnação de metais sobre o carvão ativado (Cui *et al.*, 2015; Nasrollahzadeh, Jaleh, *et al.*, 2015). Também observa-se em $2\theta \cong 27^\circ$ o mesmo pico

intenso relacionado ao quartzo do porta amostras que apareceu na amostra de carvão puro, assim como os outros picos característicos dos compostos de silício.

Utilizando o banco de dados disponível no software MDI Jade 5 XRD encontrou-se picos relacionados ao cobre na forma de compostos de cobre nas amostras de carvão impregnado. Óxido de cobre II (CuO) foi detectado nas angulações de 2 theta de 20,76°; 36,49° e 42,48° (JCPDS 44-0706) enquanto que óxido de cobre I (Cu₂O) foi encontrado em 2 theta igual a 40,20° e 45,72° (JCPDS 35-1091 e JCPDS 05-0667). O diâmetro médio das nanopartículas de CuO e Cu₂O foi estimado por meio da equação de Scherrer (4.1), a partir dos picos de difração de 20,76° e 45,72°, respectivamente, que são mais intensos. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Diâmetro das nanopartículas de óxidos de cobre estimados pela equação de Scherrer.

Amostra de carvão	Diâmetro (nm)	
	CuO	Cu ₂ O
1	47	104
2	47	158
3	40	147
4	50	127
5	45	165
6	78	151
7	75	159
8	61	143
9	76	114

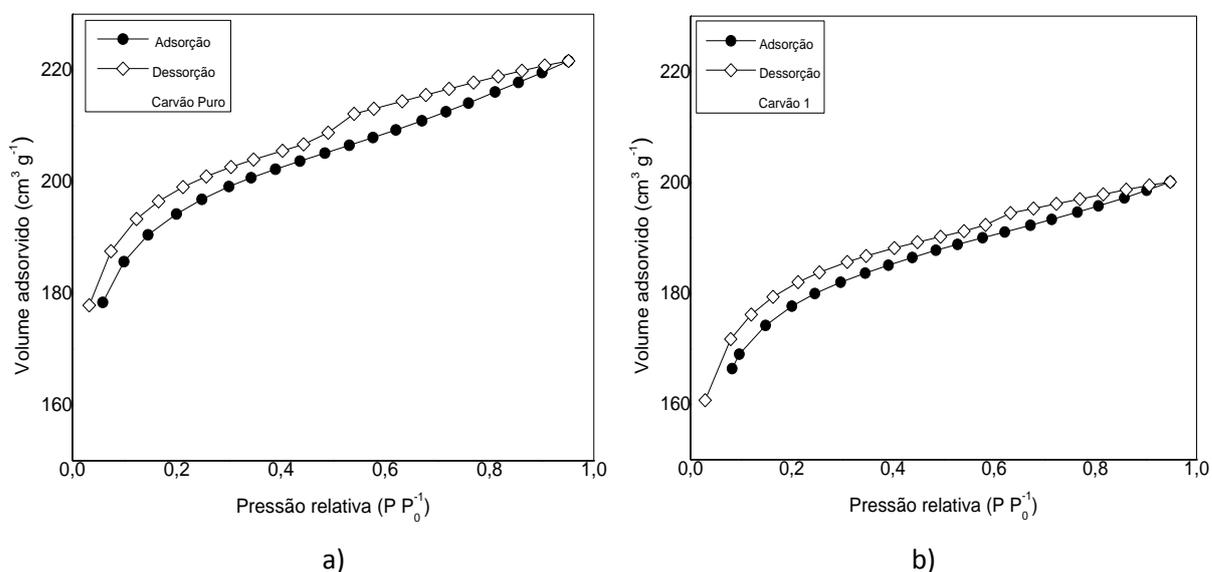
Verifica-se na Tabela 4 que o tamanho estimado das nanopartículas de óxido cúprico (CuO) está entre 40 e 78 nm, enquanto que as nanopartículas de óxido cuproso (Cu₂O) medem de 104 a 165 nm. Estes valores estão dentro do que a literatura reporta para o diâmetro das nanopartículas de óxidos de cobre sintetizadas a partir de métodos verdes. Foram encontrados tamanhos de nanopartículas de CuO de 5 a 10 nm; 20 a 30 nm; 48 nm; 140 nm e 544 nm obtidas por método verde utilizando como agentes redutores naturais extrato de folhas de *Gloriosa superba*, *Calotropis gigantea*, *Tabernaemontana divaricate*, *Carica papaya* e *Ficus religiosa*, respectivamente (Sankar, Maheswari, *et al.*, 2014; Sankar, Manikandan, *et al.*, 2014; Sivaraj *et*

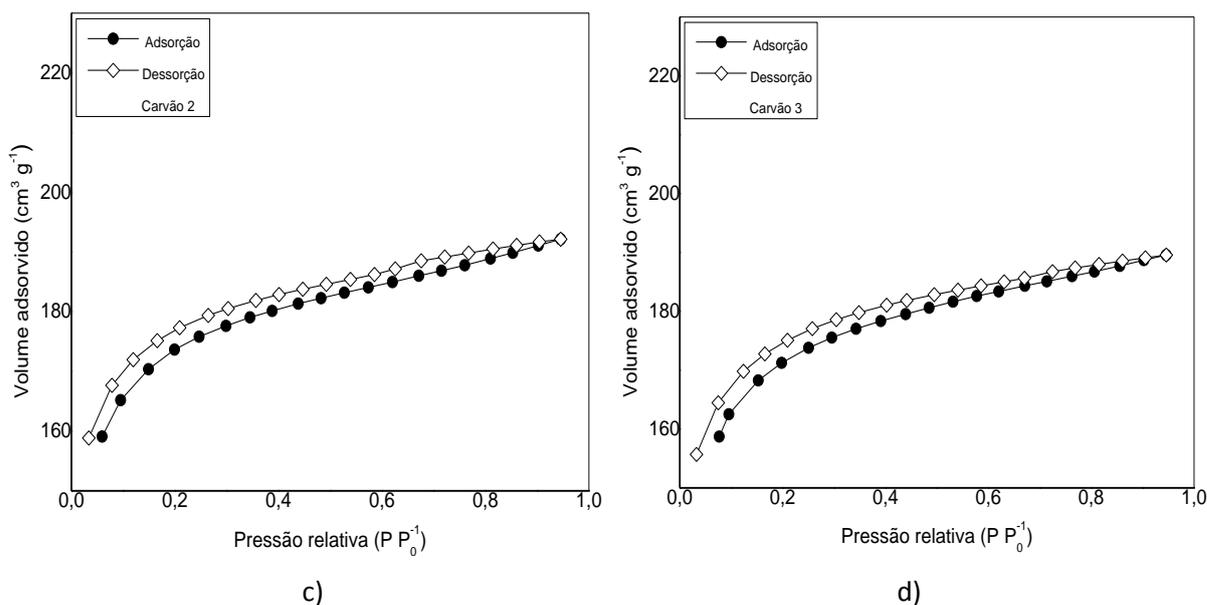
al., 2014; Naika *et al.*, 2015; Sharma *et al.*, 2015). Já as nanopartículas de Cu_2O foram relatadas com tamanhos de 30 a 50 nm; 60 a 80 nm e 100 a 200 nm utilizando como agentes redutores extrato de folhas de *Arachis hypogaea L.*, *Tridax procumbens* e lignina, respectivamente (Ramesh *et al.*, 2011; Gopalakrishnan *et al.*, 2012; Li, P. *et al.*, 2015)

Nota-se que não houve uma relação linear do diâmetro das nanopartículas com a concentração de cobre utilizada na impregnação destas sobre o carvão, pois não necessariamente o carvão contendo a menor quantidade de cobre apresentou a menor nanopartícula. Observa-se também que as nanopartículas de cada óxido de cobre apresentaram diâmetros próximos entre si. Entre os óxidos, as nanopartículas possuem diferenças no diâmetro devido à estrutura cristalina monoclinica do CuO e estrutura cristalina cúbica do Cu_2O . Como foi possível obter o óxido de cobre na forma manométrica, pode-se dizer que os compostos fenólicos presentes no extrato vegetal atuaram como agentes redutores e protetores, pois impediram o crescimento excessivo das nanopartículas.

A caracterização textural dos carvões mostra como a impregnação das nanopartículas de óxidos de cobre afeta a área superficial e a área e o volume de poros distribuídos ao longo do carvão. A seguir, na Figura 8, estão apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K para os carvões puros e impregnados 1, 2 e 3. As isotermas dos demais carvões impregnados apresentaram um comportamento semelhante a estas e, por isso, os resultados estão apresentados nos Apêndices 1, 2 e 3.

Figura 8: Isotermas de adsorção de N_2 das amostras de carvão ativado a) puro, b) 0,5%Cu-12h (1), c) 1%Cu-12h (2) e d) 1,5%Cu-12h (3).





Analisando a Figura 8 verifica-se que as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K dos carvões puro e impregnados apresentam um comportamento misto entre o tipo I, característica de sólidos microporosos, e o tipo IV, indicando a presença de mesoporos. Desta forma, pode-se afirmar que os carvões estudados possuem uma superfície heterogênea com a presença de microporos, devido à quantidade elevada de N₂ adsorvida em baixas pressões, e de mesoporos, devido ao fechamento da histerese na faixa de P/P₀ de 0,4 a 1. Quanto à classificação dos mesoporos, observa-se que a histerese é do tipo H1, característica de poros tipo cilíndrico. Observa-se também que a quantidade de N₂ adsorvida nos carvões impregnados diminuiu em relação ao carvão puro, isso pode ter ocorrido devido à obstrução dos poros pelas nanopartículas de óxidos de cobre, o que reduziu ligeiramente a capacidade de adsorção do N₂ pela superfície. Este comportamento também foi relatado por Wang *et al.* (2015) com a impregnação de nanopartículas de prata sobre carvão ativado utilizando glicose como agente redutor.

Os valores numéricos dos parâmetros da caracterização textural como área superficial específica (S_{BET}), área de microporos (S_{micro}), volume de micro e mesoporos (V_{micro} e V_{meso}) e diâmetro de poro (D_p) dos carvões puro e impregnados com óxidos de cobre (1 a 9) estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros da caracterização textural dos carvões puro e impregnados.

Carvão	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (m ² g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	D _p (Å)
Puro	696	423	0,19	0,039	9,7
1	596	391	0,18	0,028	10,5
2	619	371	0,16	0,025	9,9
3	604	353	0,16	0,020	10,8
4	608	376	0,17	0,020	10,4
5	613	323	0,14	0,022	10,2
6	640	334	0,15	0,024	10,5
7	599	340	0,15	0,023	10,0
8	638	348	0,15	0,025	10,5
9	628	321	0,14	0,026	10,4

Por meio da Tabela 5, pode-se observar que o carvão ativado puro possui elevada área superficial específica (696 m² g⁻¹) e que essa área diminuiu com a adição de cobre utilizado na modificação dos carvões, devido ao fato de alguns poros serem cobertos com as nanopartículas de óxidos de cobre impregnadas. O volume e a área dos microporos e o volume dos mesoporos também diminuíram em relação ao carvão puro, devido à obstrução parcial dos poros pelas nanopartículas depositadas. No entanto, a diferença no tamanho do diâmetro de poros entre os carvões não foi expressiva, isso mostra que a impregnação não bloqueia significativamente a entrada e o canal dos poros. Park e Jang (2003) e Dobrowolski e Otto (2013) obtiveram resultados semelhantes com a impregnação de nanopartículas de prata e ferro sobre o carvão ativado, respectivamente.

Para a caracterização da estrutura morfológica e elementar da superfície dos carvões puro e impregnados foram realizadas as análises de MEV e EDS. As Figuras 9, 10, 11 e 12 apresentam os resultados para as amostras dos carvões puro e impregnados com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu -12h (1, 2 e 3), respectivamente, visto que no menor tempo de contato já foram encontradas nanopartículas de óxidos de cobre, segundo a análise de DRX. As imagens de MEV e os espectros EDS das demais amostras estão em apêndice (Apêndices 4 a 9).

Figura 9: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão ativado puro.

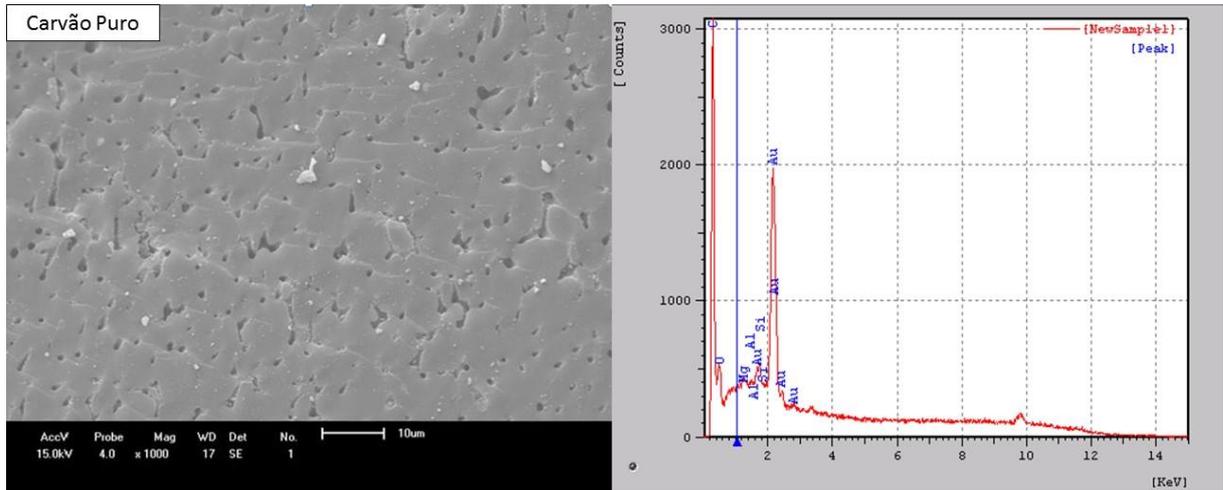


Figura 10: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 0,5%Cu -12h (amostra 1).

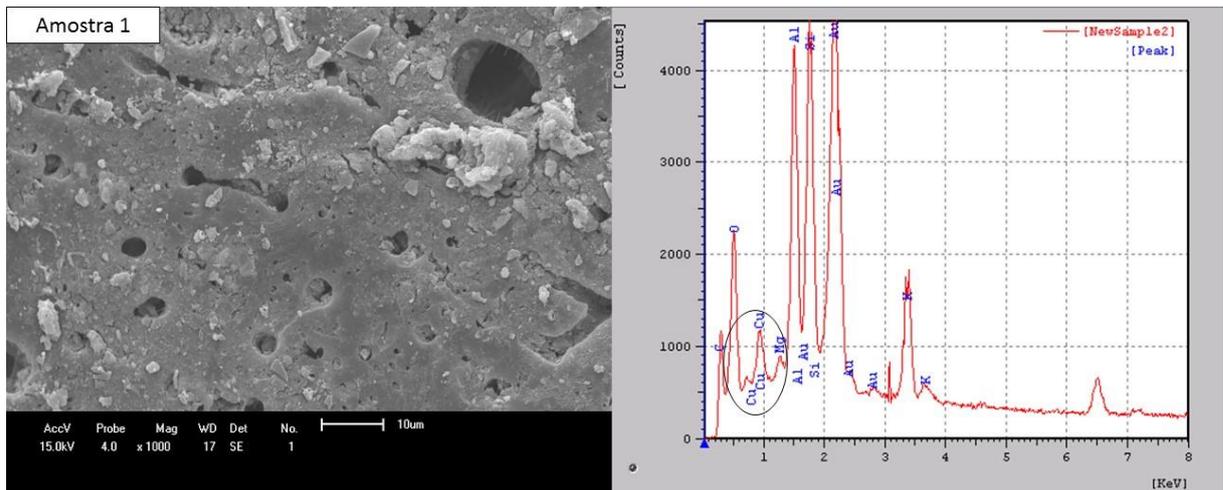


Figura 11: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 1% Cu -12h (amostra 2).

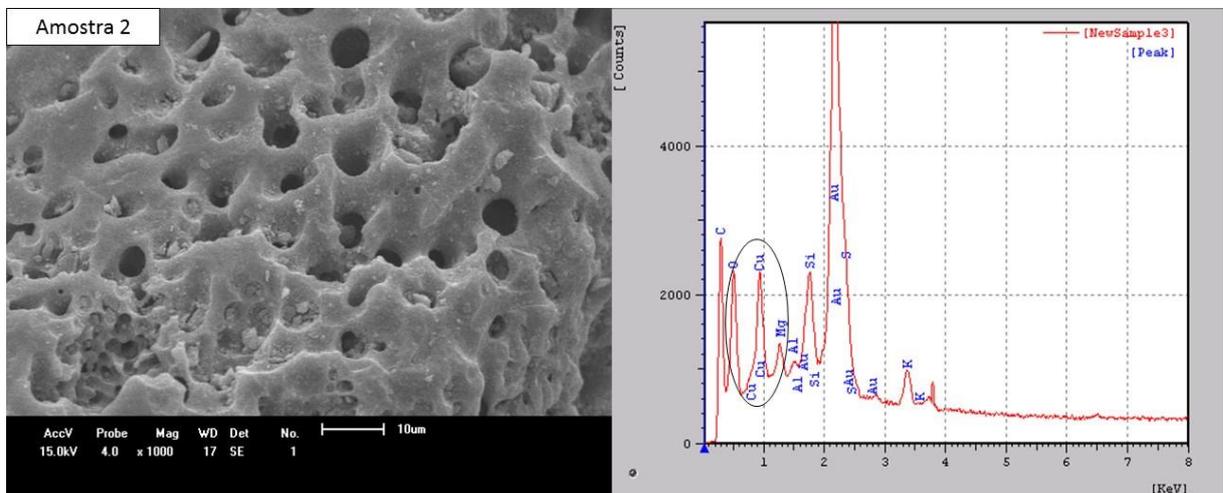
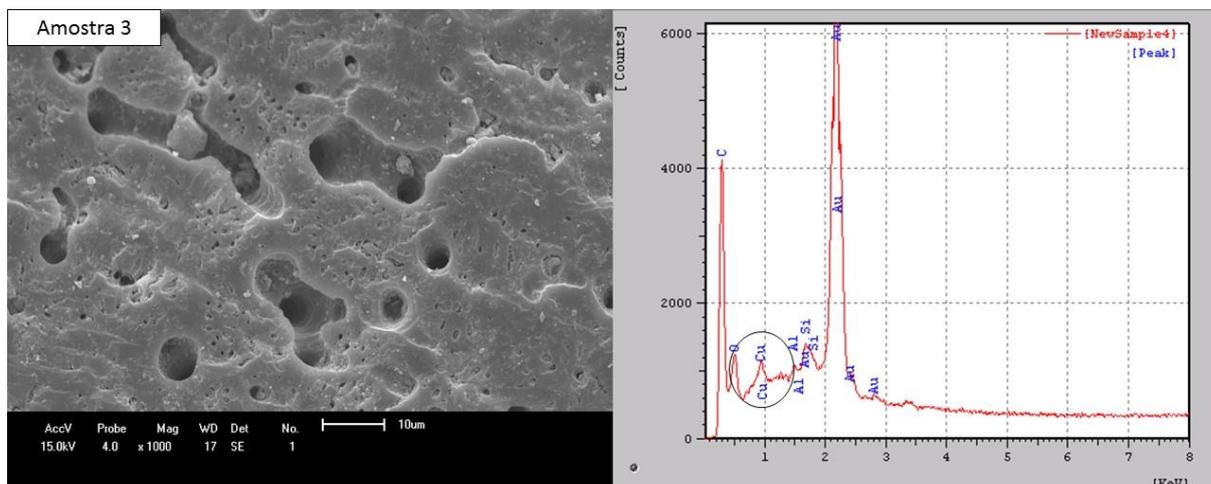


Figura 12: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 1,5%Cu -12h (amostra 3).



Por meio da fotomicrografia obtida por MEV do carvão puro (Figura 9), verificou-se que sua estrutura superficial é lisa e porosa, com poros distribuídos uniformemente ao longo da matriz carbonácea. Após a modificação dos carvões (Figuras 10, 11 e 12) observou-se uma estrutura superficial heterogênea, com a presença de diferentes tamanhos de poros distribuídos ao longo da superfície e houve o surgimento de pequenas partículas sobre a matriz do carvão, possivelmente as nanopartículas de óxidos de cobre.

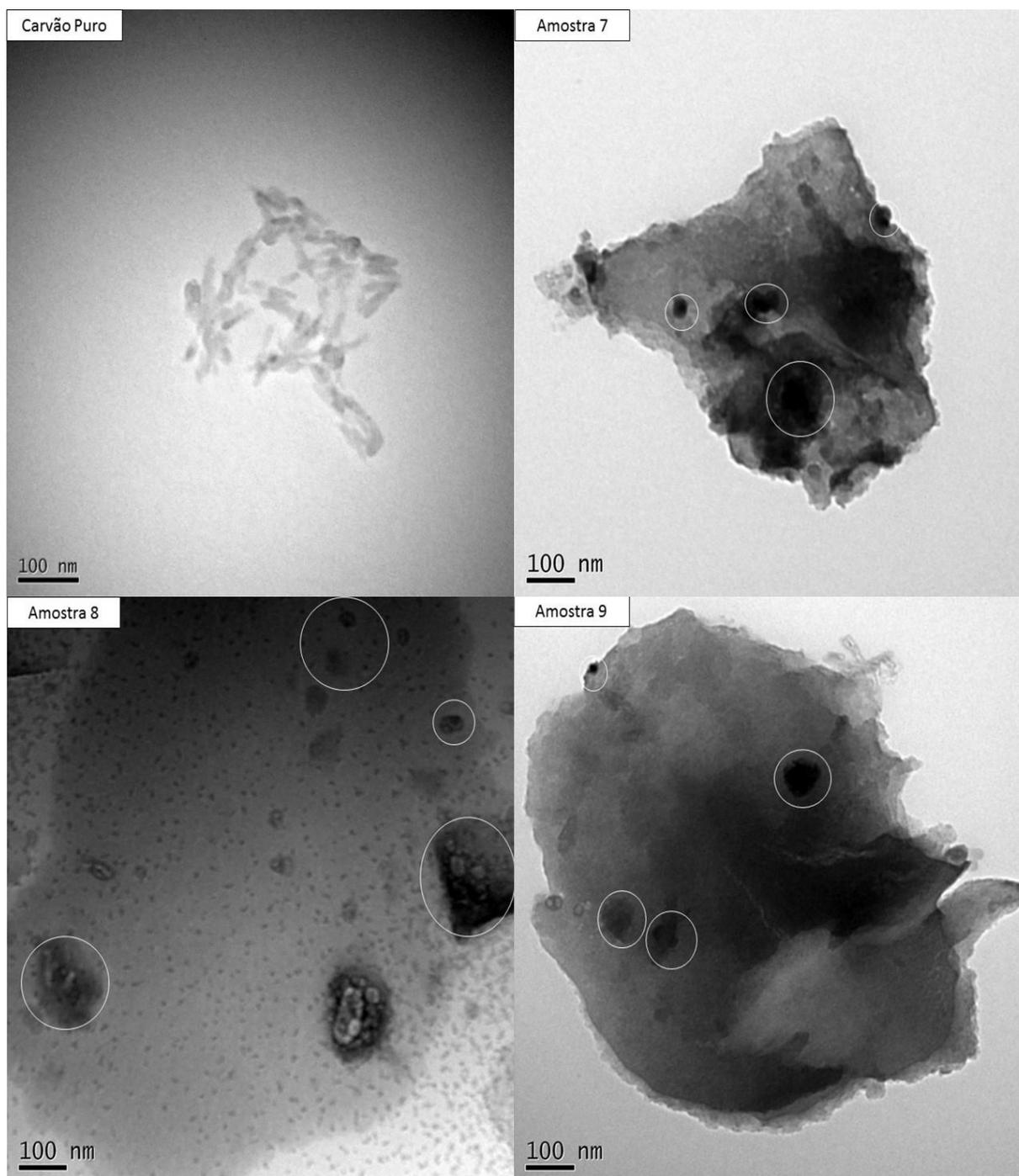
Na fotomicrografia da Figura 10, referente ao carvão impregnado com 0,5% de Cu – 12 h, pode-se observar nitidamente a presença de nanopartículas sobre a superfície do carvão, na forma de pequenos aglomerados. Já nas imagens das Figuras 11 e 12, referentes aos carvões 1% de Cu-12h e 1,5% de Cu-12h, respectivamente, a presença das nanopartículas na superfície não foi tão expressiva, apesar da concentração de impregnação do metal ter sido maior. Isso pode ter ocorrido devido à heterogeneidade da amostra, que possui regiões com menor presença de nanopartículas, ou ainda, devido à possibilidade da maior parte das nanopartículas de óxidos de cobre estarem depositadas no interior dos poros, visto que a análise de BET demonstrou que houve uma diminuição da área específica após a impregnação de óxido de cobre no carvão ativado, devido à uma obstrução parcial dos poros causada pelas nanopartículas. Park *et al.* (2015) não verificaram diferenças significativas entre as imagens de MEV do carvão ativado puro e impregnado com nanopartículas de óxido de ferro sobre carvão ativado e concluíram que as N_p s estavam depositadas no interior dos poros.

Os espectros de EDS obtidos comprovam a presença do elemento cobre nas amostras de carvão ativado impregnado com o metal (Figuras 10, 11 e 12). O mesmo elemento não foi detectado na amostra de carvão ativado puro, na qual foram encontrados picos de carbono,

oxigênio, ouro (devido ao recobrimento da amostra para análise), além dos metais Al, Si e Mg, característicos de biomassa, visto que o carvão ativado foi produzido a partir do coco de dendê.

Ainda sobre a avaliação da morfologia das nanopartículas, foram obtidas imagens de MET dos carvões puro e impregnados com os três teores de cobre no maior tempo de contato. As fotomicrografias estão apresentadas na Figura 13:

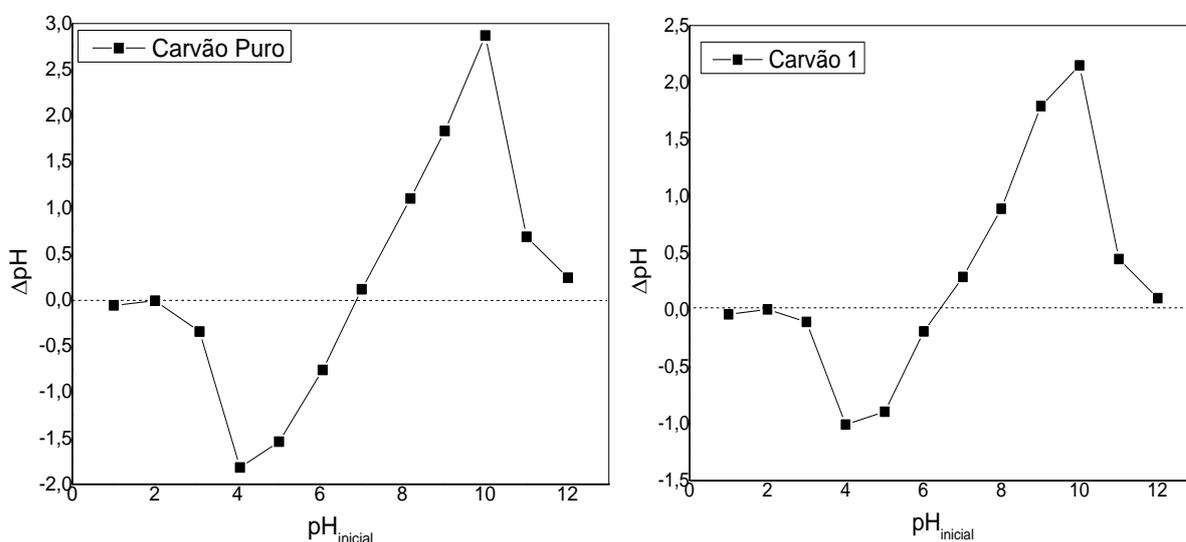
Figura 13: Imagens obtidas por MET dos carvões puro e impregnados com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu -36 h (amostras 7, 8 e 9).

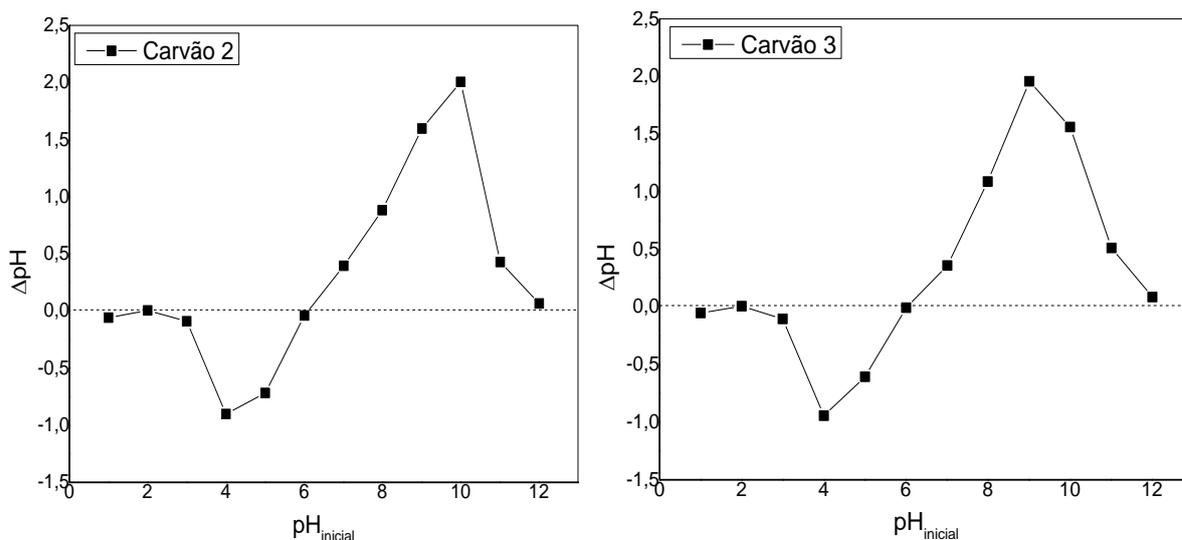


Por meio da Figura 13 pode-se observar a matriz carbonácea, de coloração acinzentada, com partículas de coloração mais escura, características de partículas metálicas, neste caso, nanopartículas de compostos de cobre. Nas imagens de MET, foram sinalizadas com círculos brancos algumas regiões em que se observa a presença de Cu, na forma de nanopartículas ou aglomerados. Nota-se que a imagem de carvão puro não apresenta regiões mais escuras e que as nanopartículas de óxidos de cobre possuem formas predominantemente esféricas, sendo as faixas escuras mais extensas, aglomerados dessas partículas. Como confirmado pela análise de DRX, as nanopartículas maiores ultrapassam pouco mais de 100 nm.

O ponto de carga zero (PCZ) dos carvões obtidos foi avaliado a fim de se conhecer como ocorre a distribuição de cargas sobre a superfície das amostras com a variação do pH da solução. A Figura 14 apresenta os gráficos de ΔpH (pH inicial – pH final) em relação ao pH inicial da solução para os carvões ativados puro e impregnados 1, 2, e 3. O pH_{PCZ} é determinado como sendo o pH no qual a variação ΔpH é nula, ou seja, no ponto onde a curva intercepta o eixo x. Os gráficos das demais amostras de carvões impregnados estão apresentados como apêndice, apêndices 10, 11 e 12, pois demonstraram comportamento semelhante a estes abaixo.

Figura 14: Ponto de carga zero do carvão ativado puro e impregnado com 0,5% Cu-12h (1), 1% Cu-12h (2) e 1,5% Cu-12h (3).





Na Tabela 6 estão descritos os valores do pH_{PCZ} de todas as amostras com base nos resultados dos gráficos plotados.

Tabela 6: PH_{PCZ} dos carvões ativados puro e impregnados com óxidos de cobre (1 a 9).

Carvão	pH_{PCZ}	Carvão	pH_{PCZ}
Puro	6,86	5	6,39
1	6,40	6	6,14
2	6,10	7	7,23
3	6,04	8	6,38
4	7,03	9	6,13

Por meio da Tabela 6 observa-se que o pH no qual a variação ΔpH é nula está na faixa de 6 a 7 para os carvões analisados, ou seja, nesta faixa as superfícies dos carvões apresentam carga neutra. Em soluções com pH abaixo do PCZ, os carvões apresentam carga superficial positiva e em pH acima do PCZ, a carga superficial é negativa. Verifica-se que não houve uma variação significativa do pH_{PCZ} com a impregnação das nanopartículas de óxidos de cobre sobre o carvão ativado, sendo assim pode-se concluir que as superfícies dos carvões apresentam propriedades neutras. Tseng e Wey (2006) impregnaram CuO sobre carvão ativado de casca de coco e também identificaram uma carga superficial neutra no carvão ativado puro ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 6,3$), no entanto, como na metodologia foi utilizado tratamento ácido, o pH_{PCZ} dos carvões impregnados pelos autores ficou em torno de 3,8, pois houve um aumento dos grupos ácidos na superfície do material. Já neste trabalho não foi utilizado nenhum reagente químico, ácido ou básico, na impregnação das nanopartículas, portanto, não houve alteração do caráter neutro da

superfície do suporte, além de que, o cobre se encontra na forma de óxido de cobre, o que não altera a carga superficial.

Na análise de TXRF foi possível quantificar com precisão a porcentagem de cobre contida nos carvões impregnados via método verde. A Tabela 7 apresenta os resultados da quantidade de cobre real e da eficiência de impregnação (η) para cada um dos carvões impregnados.

Tabela 7: Quantificação do Cu impregnado, por meio de TXRF, e eficiência de impregnação do método verde.

Carvão	% Cu	η (%)
Puro	0,00	-
0,5% Cu – 12 h	0,50	100
1% Cu – 12 h	0,65	65
1,5% Cu – 12 h	0,78	52
0,5% Cu – 24 h	0,43	86
1% Cu – 24 h	0,75	75
1,5% Cu – 24 h	1,00	67
0,5% Cu – 36 h	0,42	84
1% Cu – 36 h	0,84	84
1,5% Cu – 36 h	0,86	57

Por meio da Tabela 7 observa-se que como esperado, o carvão ativado puro não apresentou cobre em sua composição. Conforme se aumentou a quantidade de cobre da solução metálica utilizada no procedimento de impregnação, aumentou-se também a quantidade de cobre impregnada sobre a superfície do carvão, porém esta quantidade não apresentou comportamento linear em relação ao tempo de contato com a solução redutora, visto que a mesma solução metálica de cada concentração foi utilizada nos três tempos de contato e que não necessariamente no maior tempo se obteve a maior quantidade impregnada.

É possível verificar também que a eficiência de impregnação é mais alta nos carvões que apresentam menores concentrações de cobre, atingindo 100% de eficiência no carvão contendo 0,5% Cu – 12h. Nos carvões impregnados com mais cobre, 1,5%, a eficiência variou de 52 a 67%, o que demonstra que o extrato possui uma ação limitada de síntese e/ou impregnação de nanopartículas em altas concentrações do metal. Isso pode ter sido ocasionado pelo impedimento estérico gerado entre as moléculas do extrato vegetal e os átomos de cobre, o que dificultou a total deposição de altas quantidades de cobre sobre a superfície do carvão ativado.

Apesar disso, essa propriedade do extrato vegetal é muito importante, pois impede a agregação das nanopartículas de cobre, o que permite obter uma superfície ativa do metal mais elevada. Outra possível explicação para este comportamento é que há um limite apresentado pelo carvão na adsorção de cobre, o que indica que um acréscimo da porcentagem de cobre na solução de impregnação não implica necessariamente em um aumento da quantidade de cobre realmente impregnada sobre a superfície, pois a superfície está predisposta a adsorver menos cobre do que contém na solução.

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE NITRATO

Inicialmente, a remoção do nitrato foi avaliada em três diferentes pHs da solução, um ácido, um neutro e um básico, a fim de selecionar o melhor pH de trabalho. Na Tabela 8 estão apresentadas as porcentagens de remoção (R) e a quantidade adsorvida de nitrato por massa de adsorvente (q_{pH}) nos pHs 3, 7 e 10, dos carvões puro e impregnados com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu no tempo de 24h (4, 5 e 6). Essas amostras foram escolhidas porque apresentam as três concentrações do metal no tempo intermediário, desta forma as demais amostras foram excluídas deste teste.

Tabela 8: Porcentagem de remoção e capacidade de adsorção de nitrato dos carvões puro e impregnados com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu no tempo de 24h (4, 5 e 6).

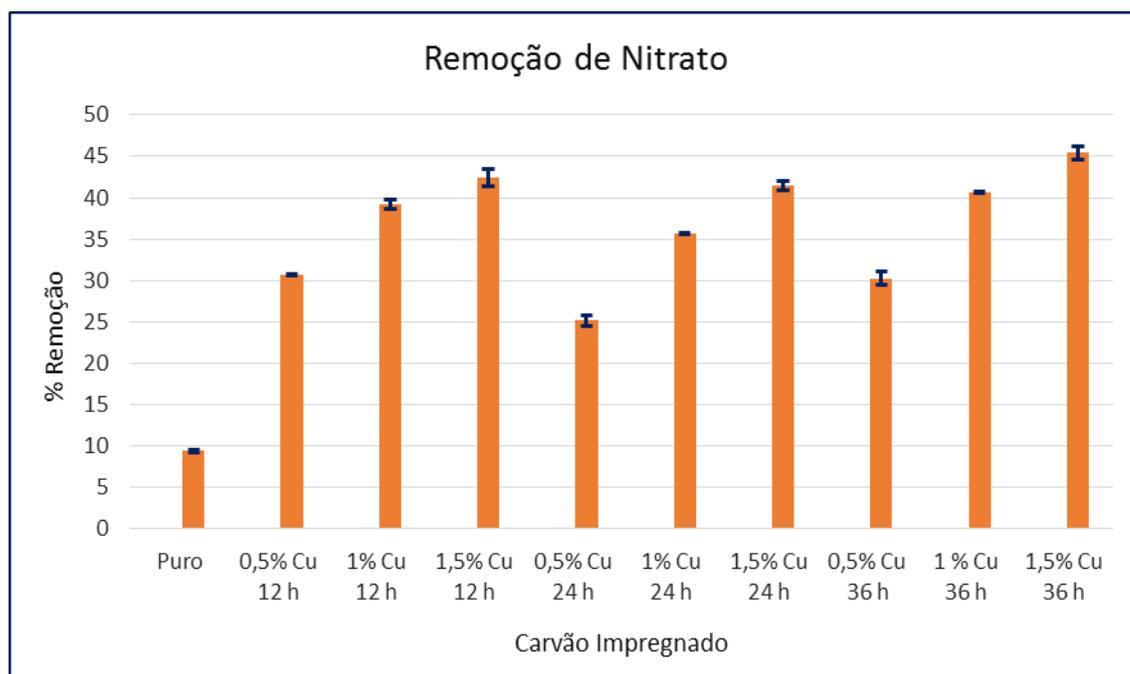
Carvão	<i>pH 3</i>		<i>pH 7</i>		<i>pH 10</i>	
	R (%)	q_3 (mg g ⁻¹)	R (%)	q_7 (mg g ⁻¹)	R (%)	q_{10} (mg g ⁻¹)
Puro	25,9	2,53	9,4	0,93	9,2	0,90
4	49,1	4,78	25,2	2,48	23,8	2,33
5	51,8	5,05	35,7	3,52	32,5	3,18
6	52,1	5,08	41,4	4,09	36,2	3,54

Por meio da Tabela 8 pode-se observar que a máxima remoção de nitrato dentre os carvões avaliados variou de 52,1% para 36,2% com a variação do pH de 3 para 10, e que, tanto a quantidade removida de nitrato quanto a capacidade de adsorção dos adsorventes são maiores em pH 3. Isto porque as superfícies dos carvões neste pH estão carregadas positivamente devido ao excesso de prótons na solução, como verificado pela análise do ponto de carga zero, portanto há maior afinidade do adsorbato (ânion nitrato) pela superfície dos adsorventes. Neste pH não houveram grandes variações na quantidade adsorvida de nitrato entre os carvões impregnados

avaliados, além disso, verifica-se que a adição de cobre melhorou o desempenho do carvão puro em até 100%, visto que o puro removeu 25,9% de nitrato enquanto que o carvão impregnado 6 (1,5%Cu-24h) removeu mais de 52%. Já nos pHs 7 e 10, a impregnação das nanopartículas de óxidos de cobre aumentou em torno de quatro vezes a remoção dos íons nitrato da solução inicial comparado com o carvão ativado puro. No geral, a remoção de nitrato e a capacidade de adsorção dos carvões foi maior no pH 7 do que no pH 10, devido ao fato de que no pH 10 a superfície está carregada negativamente, como visto no resultado da análise do pH_{PCZ} . É válido ressaltar que o pH da solução influencia nos grupos funcionais presentes no carvão ativado e não nas interações entre o nitrato e as nanopartículas de óxidos de cobre, por isso no pH 10 também houve uma remoção considerável de nitrato. Demiral e Gündüzoğlu (2010) também relataram uma maior remoção do nitrato pelo carvão ativado em pH ácido.

Dessa forma, o pH 7 foi escolhido como pH de trabalho, pois além de apresentar uma boa remoção de nitrato pelos carvões impregnados, está dentro da faixa de pH recomendada pela Portaria 2914/11 do Ministério da Saúde para águas de abastecimento, a qual recomenda que, no sistema de distribuição, o pH da água seja mantido na faixa de 6,0 a 9,5. Desta forma, visando uma futura remoção dos íons nitrato na água de consumo humano, optou-se por utilizar o pH 7 nos testes seguintes, pois teoricamente não haveria a necessidade de ajuste de pH em grandes volumes de águas. Além disso, segundo um estudo publicado por Biguelini e Gumy (2012), o qual apresenta um monitoramento da quantidade de nitrato nas águas subterrâneas do sudoeste do Paraná, a remoção de 40% já seria suficiente para mais de 63% dos casos em que há a presença de nitrato além daquela permitida pela legislação brasileira, que é de 10 mg L^{-1} para $\text{NO}_3\text{-N}$, os demais casos envolvem concentrações elevadas do contaminante, de 30 a 40 mg L^{-1} , nos quais apenas o processo de adsorção sugerido nesse estudo, independente do pH, não seria suficiente para remover esta quantidade de nitrato, pois se necessitaria de uma eficiência de remoção de até 80% nesses casos mais extremos.

Definido o pH de trabalho, realizou-se um teste com todos os carvões impregnados obtidos a fim de se determinar os melhores adsorventes para o nitrato. Os resultados estão apresentados na forma de um gráfico (Figura 15) contendo as porcentagens de remoção de nitrato para todos os carvões.

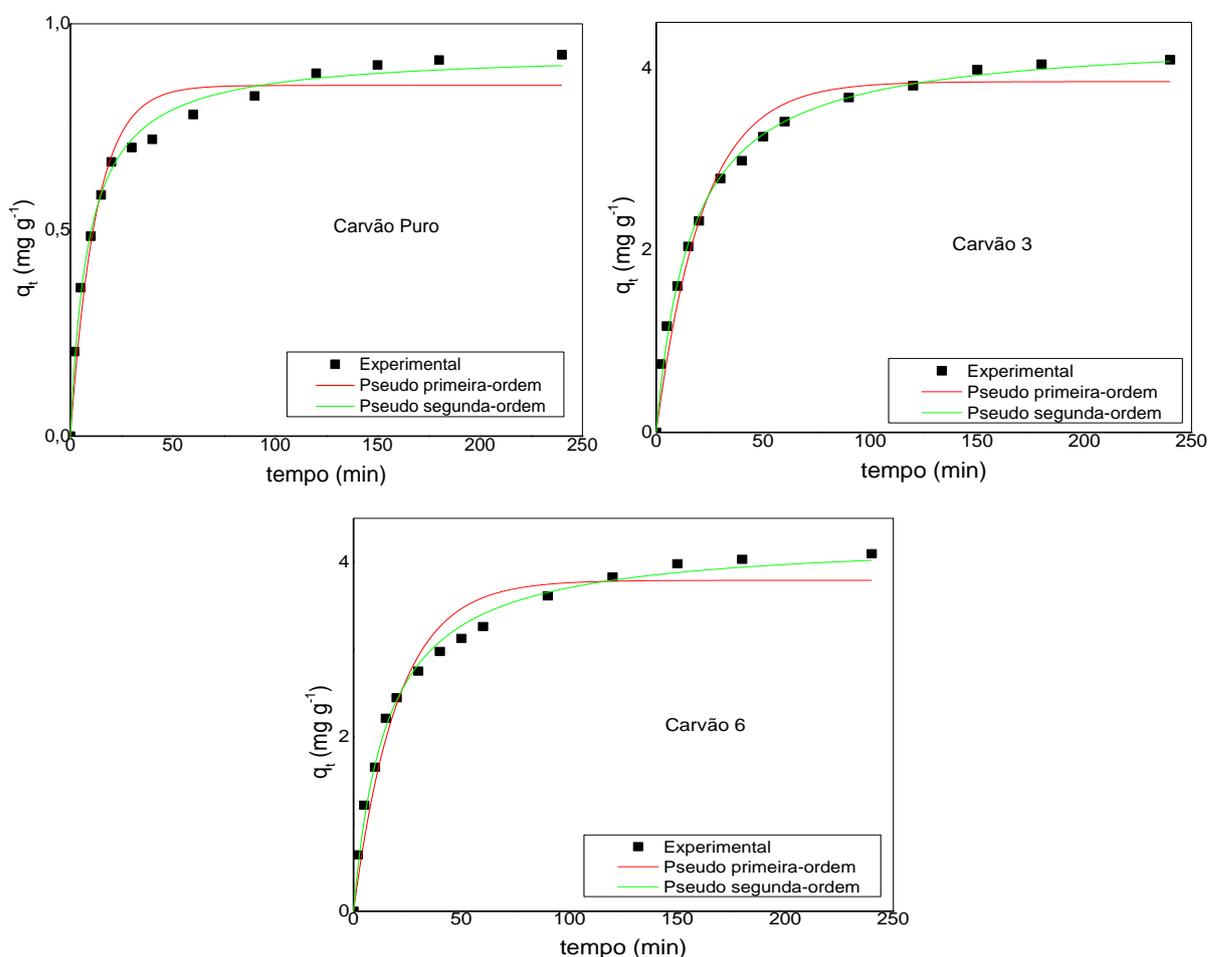
Figura 15: Remoção de nitrato em pH 7 dos carvões puro e impregnados com óxidos de cobre.

Por meio da Figura 15 observa-se que a quantidade de nitrato removida da água é diretamente proporcional a quantidade de cobre presente no carvão ativado, onde os carvões impregnados com 1,5% de Cu removeram mais de 40% de nitrato, enquanto que o carvão puro removeu menos que 10%. Isso se deve ao fato do nitrato, sendo um ânion, se ligar por forças eletrostáticas às nanopartículas de óxidos de cobre presentes na superfície do carvão, levando a valores maiores de remoção dos íons nitrato da solução. O desvio padrão de cada amostra foi calculado de acordo com a equação (4.5) e está representando pelas barras de erros em azul no gráfico. Não houveram grandes variações entre as medições das amostras, ficando o erro entre 0,08% e 1,01%. A eficiência de remoção de nitrato não apresentou relação linear com o tempo de impregnação, visto que o tempo de 12 h apresentou maior remoção que o tempo de 24 h, desta forma, o menor tempo de contato é suficiente para o objetivo proposto. Portanto, já que os carvões impregnados com 1,5% de Cu apresentaram maior remoção de nitrato, seguiu-se para os testes de cinética e isoterma com os carvões 1,5%Cu-12h e 1,5%Cu-24h, pois, embora o carvão 1,5%Cu-36h tenha apresentado remoção um pouco melhor que o impregnado no tempo de 24 h, este último foi escolhido devido à economia de energia implicada em sua produção. O carvão puro também foi analisado nos testes seguintes para efeito de comparação.

5.2.1 Estudo Cinético da Remoção dos Íons Nitrato

Para uma melhor compreensão do processo de adsorção de nitrato, foi avaliado o efeito do tempo de contato na capacidade de adsorção dos adsorventes escolhidos, carvões puro, 3 e 6. No estudo cinético dos dados experimentais foram aplicados os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, a fim de se investigar qual mecanismo controla o processo de adsorção, como transferência de massa ou reação química. A Figura 16 apresenta os gráficos da cinética de adsorção do nitrato para os carvões puro e impregnados com cobre, 3 e 6, já com os modelos teóricos ajustados aos dados experimentais.

Figura 16: Cinética de adsorção do nitrato dos carvões puro e impregnados 3 e 6.



Por meio da Figura 16 verifica-se que a capacidade de adsorção dos carvões analisados aumenta rapidamente nos primeiros 60 min e depois disso, a velocidade de adsorção vai diminuindo até atingir o equilíbrio. Foi observado em 150 min mais de 95% da capacidade máxima de adsorção e o equilíbrio foi mantido em torno de 180 min. Os parâmetros dos

modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem estão apresentados na Tabela 9 a seguir.

Tabela 9: Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem dos carvões puro e impregnados com 1,5%Cu-12h (3) e 1,5%Cu-24h (6).

Carvão	q_{exp} (mg g ⁻¹)	Pseudo 1 ^a -ordem			Pseudo 2 ^a -ordem		
		k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2
Puro	0,925	0,080	0,850	0,953	0,121	0,932	0,992
1,5%Cu-12h	4,090	0,046	3,850	0,971	0,014	4,351	0,994
1,5%Cu-24h	4,095	0,049	3,790	0,959	0,015	4,278	0,993

Analisando a Figura 16 e a Tabela 9 verifica-se que ambos os modelos forneceram um bom ajuste aos dados experimentais, porém o modelo de pseudo segunda-ordem foi o que apresentou o melhor coeficiente de correlação linear ($R^2 > 0,99$). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) calculada pelo modelo de pseudo 2^a-ordem foi mais próxima dos dados experimentais (q_{exp}) do que o q_e calculado pelo modelo de pseudo 1^a-ordem, como mostra a Tabela 8. O modelo de pseudo segunda-ordem se baseia em no pressuposto de que a quimissorção é a etapa limitante da velocidade da adsorção (Kumar e Kirthika, 2009). Desta forma, os íons de nitrato se aderem à superfície do carvão por formação de uma ligação química entre os grupos funcionais da superfície do carvão e o adsorbato, ou ainda, pode haver a formação de ligações iônicas entre os íons de cobre das nanopartículas e o nitrato. No entanto, ainda que a quimissorção seja considerada a etapa limitante do processo de adsorção, não se pode desprezar as forças eletrostáticas envolvidas entre o cobre e o nitrato, ainda que essas ligações estejam englobadas na fisissorção. Sendo assim, pode-se dizer que ocorre tanto a quimissorção quanto a fisissorção. O modelo de pseudo segunda-ordem também foi o melhor modelo cinético ajustado aos dados experimentais da remoção de nitrato utilizando como adsorvente carvão ativado de coco (Bhatnagar *et al.*, 2008) e carvão proveniente do resíduo da geração de biogás (Kilpimaa *et al.*, 2014).

5.2.2 Estudo do Equilíbrio de Adsorção dos Íons Nitrato

A análise dos dados de equilíbrio da adsorção do nitrato sobre os carvões ativados pode ser expressa matematicamente em termos dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

A Figura 17 apresenta os resultados dos dados experimentais da adsorção de nitrato sobre o carvão puro em três temperaturas, 25°C, 35°C e 45°C, variando a concentração inicial da solução de nitrato de 10 a 100 mg L⁻¹, até o sistema atingir o equilíbrio. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados experimentais e seus parâmetros estão apresentados na Tabela 10.

Figura 17: Isotermas de adsorção de nitrato sobre o carvão ativado puro.

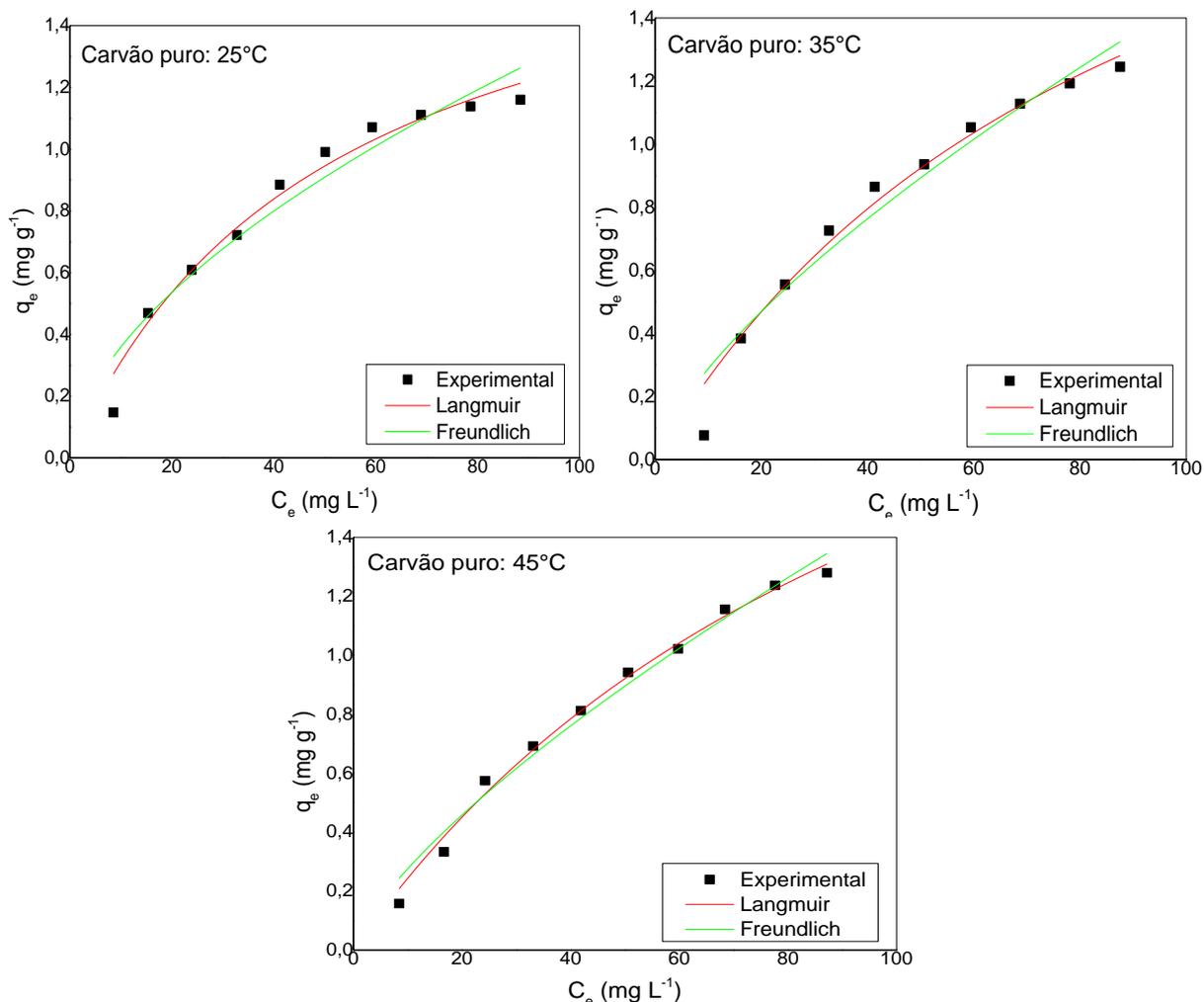


Tabela 10: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich aplicadas ao carvão ativado puro.

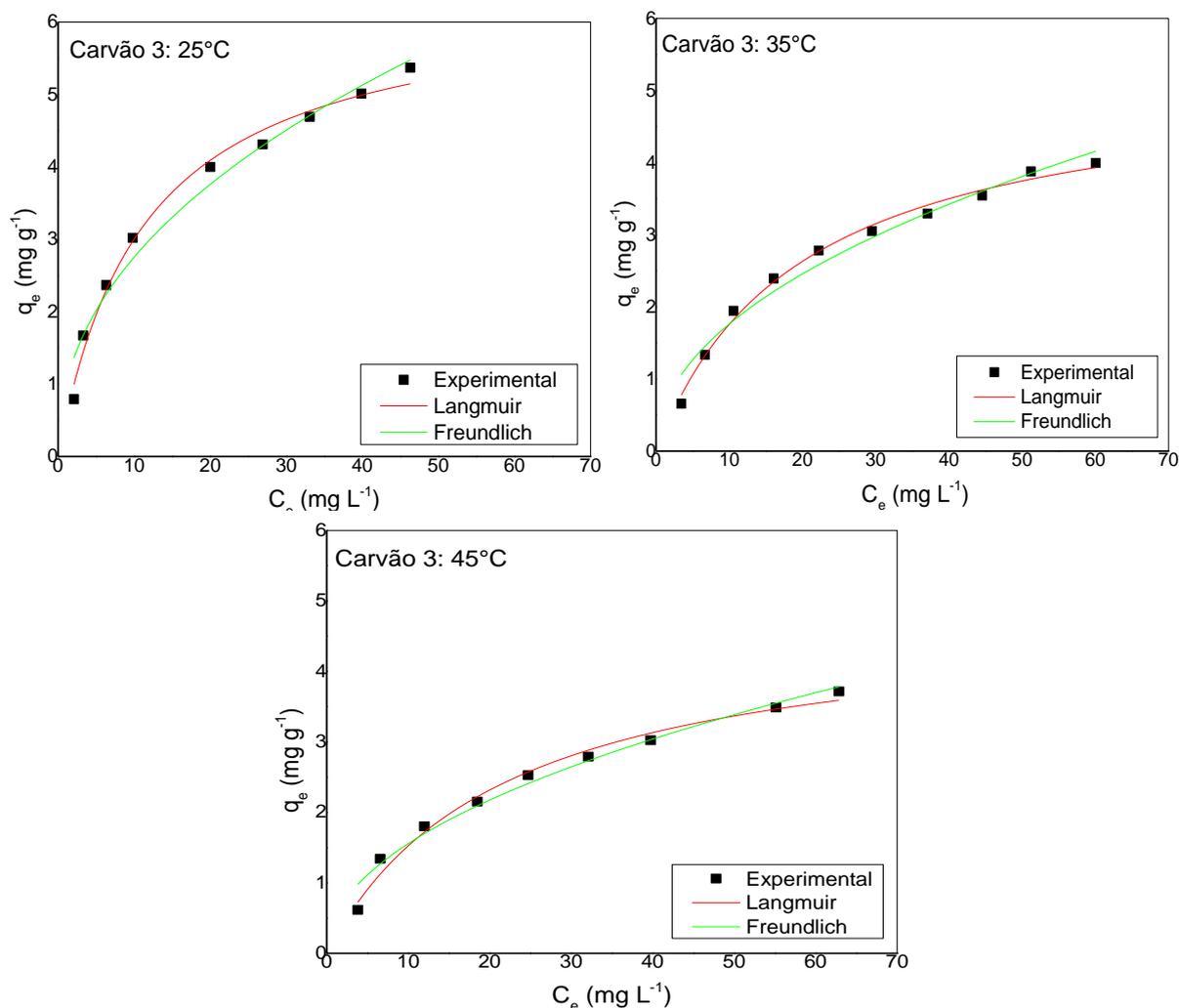
Carvão puro	Langmuir				Freundlich			
	b (L mg ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	R ²	EMR (%)	K _F (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	1/n	R ²	EMR (%)
25°C	0,009	1,924	0,972	8,043	0,095	0,577	0,932	10,078
35°C	0,012	2,631	0,972	11,984	0,057	0,703	0,948	11,785
45°C	0,019	3,027	0,992	4,646	0,051	0,732	0,981	8,194

Por meio da Figura 17 e da Tabela 10, verifica-se que o modelo de isoterma de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com um coeficiente de correlação linear maior que 0,97 e menores valores do erro médio relativo (EMR), na faixa de 4 a 11%. Analisando os parâmetros do modelo de Langmuir observa-se que a temperatura influenciou positivamente no processo de adsorção, pois na maior temperatura, 45°C, obteve-se a maior capacidade de adsorção ($q_{\max} \cong 3 \text{ mg g}^{-1}$), isto sugere que o processo é endotérmico. O aumento na capacidade de adsorção pode ser devido a possibilidade de aumento do número de sítios ativos disponíveis para a adsorção com o aumento da temperatura, ou ainda, pode ter ocorrido um aumento na mobilidade da molécula do nitrato em temperaturas mais elevadas (Demiral e Gündüzoğlu, 2010).

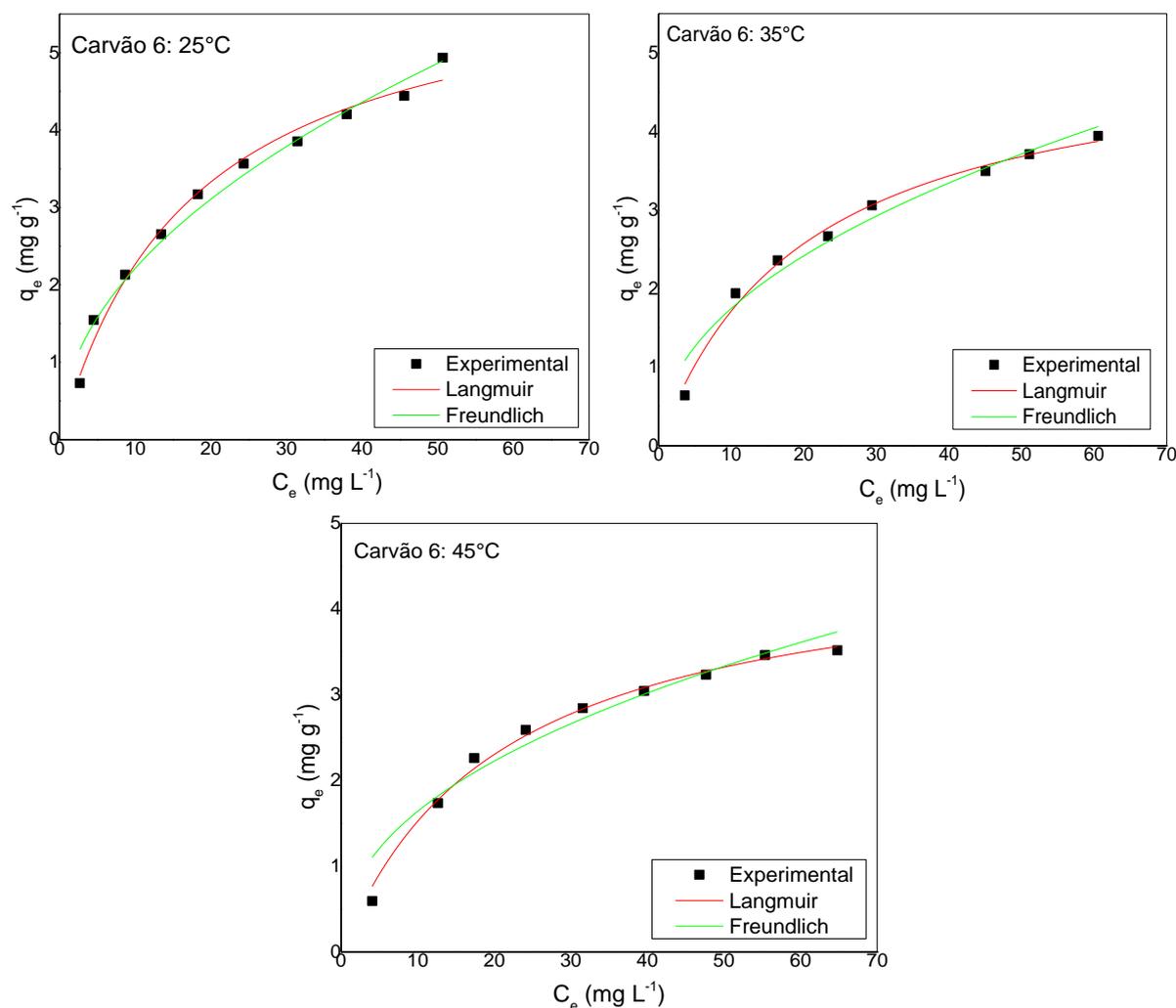
O fator de separação R_L foi calculado nas três temperaturas utilizando a média dos valores de R_L de cada concentração inicial, visto que este fator é dependente da constante de Langmuir (b) e da concentração inicial da solução. Para o carvão ativado puro foram encontrados valores de 0,69, 0,65 e 0,53 para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, respectivamente, isso significa que a adsorção de nitrato sobre o carvão ativado puro é favorável, pois R_L está entre 0 e 1.

O modelo de isoterma de Langmuir também forneceu o melhor ajuste aos dados de equilíbrio de adsorção de nitrato sobre carvão ativado comercial com tratamento ácido (Ota *et al.*, 2013) e sobre carvão ativado proveniente de resíduo de trigo e resíduo de mostarda (Mishra e Patel, 2009)

Os dados experimentais do equilíbrio de adsorção do nitrato sobre os carvões impregnados com 1,5%Cu -12h e 1,5%Cu -24h (3 e 6) estão apresentados nas Figuras 18 e 19. O estudo das isotermas de Langmuir e Freundlich foi realizado em três temperaturas, 25°C, 35°C e 45°C, variando a concentração inicial da solução de nitrato de 10 a 100 mg L⁻¹, até o sistema atingir o equilíbrio. As Tabelas 11 e 12 mostram os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

Figura 18: Isotermas de adsorção de nitrato sobre o carvão ativado impregnado 3.**Tabela 11:** Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich aplicadas ao carvão ativado impregnado com 1,5%Cu-12h (3).

1,5%Cu-12h	Langmuir				Freundlich			
	b (L mg ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	R ²	EMR (%)	K _F (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	1/n	R ²	EMR (%)
25°C	0,088	6,407	0,988	6,025	0,981	0,448	0,971	8,594
35°C	0,051	5,222	0,992	3,761	0,586	0,478	0,969	7,904
45°C	0,046	4,826	0,985	6,024	0,511	0,483	0,976	6,914

Figura 19: Isotermas de adsorção de nitrato sobre o carvão ativado impregnado 6.**Tabela 12:** Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich aplicadas ao carvão ativado impregnado com 1,5%Cu-24h (6).

1,5%Cu-24h	Langmuir				Freundlich			
	b (L mg ⁻¹)	q _{max} (mg g ⁻¹)	R ²	EMR (%)	K _F (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	1/n	R ²	EMR (%)
25°C	0,057	6,262	0,985	5,421	0,719	0,489	0,978	6,460
35°C	0,049	5,167	0,990	3,408	0,594	0,469	0,960	5,755
45°C	0,043	4,710	0,991	6,179	0,596	0,440	0,977	8,736

Por meio das Figuras 18 e 19 e observando-se os dados das Tabelas 11 e 12, verifica-se que o modelo de isoterma de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com um coeficiente de correlação linear maior que 0,98 e erro médio relativo na faixa de 3% a

6% para ambos os carvões ativados impregnados, embora o modelo de Freundlich também tenha fornecido um bom ajuste. Ao contrário do que ocorreu com o carvão puro, analisando os parâmetros do modelo de Langmuir, observa-se que a temperatura influenciou negativamente no processo de adsorção de ambos os carvões impregnados, pois na menor temperatura, 25°C, obteve-se a maior capacidade de adsorção ($q_{\max} > 6 \text{ mg g}^{-1}$), isto sugere que o processo é exotérmico.

Essa diferença no comportamento da remoção de nitrato pelos carvões puro e impregnados com a variação da temperatura indica que o mecanismo de ligação com o adsorbato é diferente em cada caso e que a adsorção do nitrato pelas nanopartículas de óxidos de cobre é favorecida em menores temperaturas. Sabe-se que a solubilidade do oxigênio na água diminui com o aumento da temperatura (Murray e Riley, 1969), portanto uma possível explicação para este fenômeno é que em temperaturas menores, o oxigênio se dissocia mais facilmente do cobre presente nas nanopartículas e se solubiliza no meio, fazendo com que um maior número de cátions ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2}$) esteja disponível para se ligar ao nitrato (NO_3^-) da solução, possibilitando uma maior troca iônica entre o oxigênio e o nitrato. No entanto, quando se aumenta a temperatura acontece o contrário, pois há uma diminuição da solubilidade do oxigênio na solução.

Mizuta *et al.* (2004) também observaram uma diminuição da capacidade máxima de adsorção com o aumento da temperatura na adsorção de nitrato sobre carvão ativado vegetal derivado de bambu. Neste estudo, a capacidade máxima de adsorção de nitrato em 20°C foi pouco mais de 1 mg g^{-1} . Em outro estudo realizado por Hu *et al.* (2015), o processo de adsorção de nitrato por quitosana impregnada com nanopartículas metálicas de ferro apresentou um calor de reação negativo, ou seja, a reação foi exotérmica e a quantidade adsorvida de nitrato diminuiu com o aumento da temperatura, sendo o melhor resultado obtido em 15°C, com um q_{\max} de $2,07 \text{ mg g}^{-1}$.

Já Zhang *et al.* (2012) impregnaram nanopartículas de óxido de magnésio sobre carvão ativado derivado de diversas fontes e utilizaram estes materiais para adsorção de nitrato. O modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção fornecida pelo modelo foi de 94 mg g^{-1} . No entanto, a quantidade removida de nitrato da solução foi de apenas 11,7 % para uma proporção de nitrato e massa de adsorvente igual àquela utilizada neste trabalho durante o teste dos adsorventes.

O fator de separação R_L foi calculado nas três temperaturas para os carvões impregnados 3 e 6, utilizando a média dos valores de R_L de cada concentração inicial. Para o carvão ativado impregnado com 1,5%Cu -12h (3), foram encontrados valores de 0,22, 0,32 e 0,34 para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, respectivamente. Já para o carvão ativado impregnado com 1,5%Cu -24h (6), foram encontrados valores de 0,30, 0,32 e 0,35 para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C, respectivamente, demonstrando que a adsorção de nitrato sobre ambos os carvões impregnados é favorável, pois R_L está entre 0 e 1.

Dentre os carvões utilizados nos testes de remoção de nitrato, o carvão 3 foi o que obteve o melhor desempenho. Segundo as Tabelas 10, 11 e 12, a maior capacidade de adsorção (q_{max}) foi alcançada pelo carvão 3 na temperatura de 25°C, sendo esta de 6,41 mg g⁻¹ de nitrato por massa de adsorvente. Este carvão também apresentou, dentre os três, a maior constante de Langmuir, $b=0,088$, demonstrando uma maior afinidade do soluto pelo adsorvente nestas condições. Enquanto isso, o carvão puro, nesta temperatura, apresentou uma capacidade máxima de adsorção de nitrato de 1,92 mg g⁻¹, isso significa que houve um aumento de 4,5 mg g⁻¹ na capacidade de adsorção de nitrato com a impregnação de nanopartículas de óxidos de cobre na superfície do carvão ativado puro. Este resultado é favorável, visto que a temperatura de 25°C é considerada como temperatura ambiente e que o carvão 3 representa 1,5%Cu -12 h, ou seja, o menor tempo de contato com o extrato vegetal de folhas de romã durante a síntese e impregnação das nanopartículas de óxidos de cobre já é suficiente para alcançar o objetivo proposto. A Tabela 13 apresenta uma comparação entre as características dos carvões avaliados no processo de adsorção de nitrato e suas capacidades de remoção do poluente em questão.

Tabela 13: Características físicas e capacidades de remoção dos carvões utilizados na adsorção de nitrato.

Carvão	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{micro} (m ² g ⁻¹)	V_{meso} (m ³ g ⁻¹)	%Cu _{real}	CuO (nm)	$q_{max,25^\circ C}$ (mg g ⁻¹)
Puro	696	423	0,039	-	-	1,92
1,5%Cu-12h (3)	604	353	0,020	0,78	40	6,41
1,5%Cu-24h (6)	640	334	0,024	1,00	78	6,26

Como é possível observar na Tabela 13, o carvão puro apresentou menor remoção de nitrato mesmo possuindo a maior área específica, área de microporos e volume de mesoporos. Isso demonstra que, apesar da impregnação obstruir parcialmente os poros e diminuir a área específica do carvão, as interações entre as nanopartículas de óxidos de cobre dispostas na superfície do carvão impregnado e o adsorbato foram mais significativas na adsorção do nitrato do que a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do carvão puro.

Já entre os carvões impregnados, o carvão 3 apresentou um desempenho de remoção de nitrato um pouco melhor do que o 6. Teoricamente ambos foram impregnados com 1,5% de Cu (nos tempos de 12h e 24h, respectivamente), porém a análise de TXRF demonstrou que o carvão 6 apresenta realmente 1% de Cu em sua composição, enquanto que o carvão 3 apresenta 0,78%. Verifica-se que o carvão 3 possui nanopartículas de CuO com diâmetro estimado de 40 nm enquanto que o carvão 6 apresenta nanopartículas de CuO com 78 nm. Sendo assim, supõe-se que as nanopartículas de óxidos de cobre estão mais dispersas sobre a superfície do carvão impregnado 3, o que implica em uma superfície ativa de nanopartícula superior àquela encontrada no carvão impregnado 6, ainda que este apresente maior concentração real de cobre, devido ao fato das nanopartículas medirem aproximadamente metade do tamanho entre um carvão e outro. Desta forma, as interações entre o nitrato e as nanopartículas são favorecidas quando estas se encontram mais dispersas sobre o carvão.

5.2.3 Estudo dos Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados a fim de se encontrar informações sobre a espontaneidade do processo de adsorção e as energias envolvidas. Como o melhor modelo de isoterma ajustado aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir, utilizou-se o valor da constante de equilíbrio de Langmuir b , de forma adimensional, para o valor do coeficiente de distribuição (k_D) das equações termodinâmicas. Diversos estudos utilizam este mesmo parâmetro como o coeficiente de distribuição das equações termodinâmicas (Yacob *et al.*, 2008; Demiral e Gündüzoğlu, 2010; Hanafiah *et al.*, 2012). A adimensionalização deste parâmetro foi feita da seguinte forma:

$$k_D = b \cdot \frac{m}{V} \quad (5.1)$$

Em que, k_D é o valor do coeficiente de distribuição (adimensional); b é a constante de equilíbrio de Langmuir ($L\ mg^{-1}$); m é a massa de adsorvente utilizada nos ensaios de isotermas de adsorção (mg) e V é o volume de solução de nitrato utilizado nos ensaios em batelada (L).

Os valores da energia livre de Gibbs foram obtidos utilizando a equação (3.11) com base nos valores calculados de k_D a partir da constante b de Langmuir e estão apresentados na Tabela 14 a seguir:

Tabela 14: Energia livre de Gibbs em função da temperatura dos carvões ativados puro e impregnados 3 e 6 no processo de adsorção de nitrato.

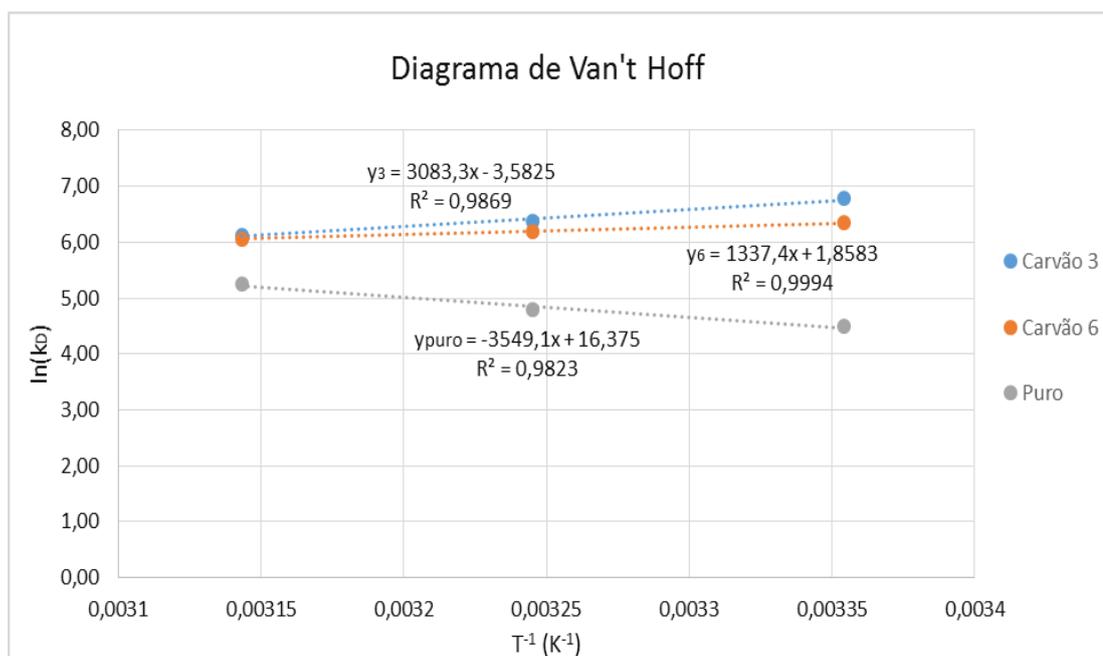
Carvão	ΔG° (KJ mol ⁻¹)		
	298 K	308 K	318 K
Puro	-11,90	-12,26	-13,00
3	-16,80	-16,31	-16,21
6	-15,72	-15,86	-16,03

A partir da Tabela 14 observa-se que o valor da energia livre de Gibbs para todos os carvões nas três temperaturas foram menores do que zero, o que demonstra que o processo de adsorção de nitrato sobre a superfície dos carvões ativados é espontâneo. No caso do carvão puro, a energia livre de Gibbs diminuiu conforme se aumentou a temperatura, isto sugere que o processo é mais favorável a elevadas temperaturas. O mesmo não ocorreu com o carvão 3, o qual diminuiu os valores de ΔG° com o decréscimo da temperatura, sugerindo que o processo é mais favorável em baixas temperaturas. No caso do carvão 6, apesar da energia livre de Gibbs ter diminuído levemente com o aumento da temperatura, pode-se afirmar que o processo é favorável nas três temperaturas, no entanto é mais viável em 25°C, pois segundo os parâmetros do modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção deste carvão é maior na mínima temperatura, $q_{6,max25^\circ C} = 6,262\ mg\ g^{-1}$, enquanto que $q_{6,max45^\circ C} = 4,710\ mg\ g^{-1}$.

Utilizando os valores das constantes k_D calculados a partir das constantes de Langmuir, foram construídos os gráficos $\ln k_D$ versus $1/T$, conhecidos como diagramas de Van't Hoff, os quais fornecem relações lineares com coeficientes angulares iguais a $-\Delta H^\circ/R$ e coeficientes

lineares iguais a $\Delta S^\circ/R$, sendo R a constante universal dos gases ($R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Os diagramas para os carvões avaliados no processo de adsorção de nitrato estão apresentados na Figura 20 a seguir.

Figura 20: Diagramas de Van't Hoff correspondentes aos sistemas de adsorção de nitrato sobre carvão ativado puro e impregnado com óxidos de cobre, 3 e 6.



Os valores dos coeficientes angulares e lineares das equações das retas ajustadas aos pontos dos gráficos de cada carvão foram utilizados na equação de Van't Hoff (3.13) para encontrar a variação da entalpia e da entropia dos sistemas de adsorção. A Tabela 15 apresenta os valores numéricos dessas energias envolvidas no processo de adsorção do nitrato.

Tabela 15: Variação da entalpia e entropia dos sistemas de adsorção de nitrato.

Carvão	$\Delta H^\circ (\text{KJ mol}^{-1})$	$\Delta S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
Puro	29,51	140,0
3	-25,63	-29,8
6	-11,12	15,4

Analisando a Tabela 15, verifica-se que o calor de reação ΔH° do carvão puro é positivo, isso significa que o processo é endotérmico. Por outro lado, ΔH° dos carvões impregnados 3 e 6 são negativos, ou seja, neste caso, a reação de adsorção é exotérmica, pois o processo de dissociação do oxigênio das nanopartículas de CuO/Cu₂O e posterior ligação do nitrato aos íons de cobre deve ser exotérmico. Estas informações complementam os dados que foram encontrados nos parâmetros das isotermas de Langmuir. Para o carvão puro, a capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) aumentou com o aumento da temperatura, enquanto que para os carvões impregnados q_{\max} diminuiu com o aumento da temperatura. Quanto aos valores da entalpia, segundo Alkan *et al.* (2004), a variação de entalpia devido à quimissorção (entre 40 e 120 KJ mol⁻¹) é mais alta do que a variação de entalpia devido à fisissorção. Neste caso, observa-se mudanças de entalpias na faixa de 11 a 29 KJ mol⁻¹, isto significa que a adsorção ocorre provavelmente devido à fisissorção, ou seja, o nitrato se liga aos adsorventes por forças intermoleculares fracas, como forças de Van der Waals e principalmente interações eletrostáticas (interações coulômbicas), por se tratar de um adsorbato com carga elétrica negativa. Este resultado é contrário daquele apresentado pela cinética de adsorção, a qual sugere que a etapa limitante da reação é a quimissorção. No entanto, como explicado, admite-se que esteja ocorrendo os dois mecanismos, tanto interações eletrostáticas entre o nitrato e as nanopartículas de CuO/Cu₂O, quanto ligações químicas causadas pela substituição do oxigênio dos óxidos de cobre pelo nitrato da solução.

Ainda na Tabela 15, observa-se que a variação de entropia dos carvões puro e impregnado 6 apresentou valores positivos, o que indica que houve um aumento na randomicidade da interface sólido-solução durante a adsorção de nitrato sobre a superfície dos carvões, ou seja, as moléculas de nitrato encontram-se mais desordenadas no estado adsorvido do que em solução. Já o valor negativo de ΔS° no carvão 3 sugere uma redução da randomicidade na interface sólido-solução durante a adsorção de nitrato. Baixa variação de entalpia e aumento da entropia do sistema também foram relatadas por Chatterjee e Woo (2009) na adsorção de nitrato sobre leito de quitosana. Enquanto que Huo *et al.* (2012) observaram a diminuição da entropia do sistema na adsorção de nitrato sobre hidróxido de ferro granular, devido à diminuição da randomicidade do sistema.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o método verde de redução e impregnação das nanopartículas de óxidos de cobre sobre carvão ativado utilizando extrato de folhas de romã foi eficiente tendo em vista os resultados das análises de caracterização apresentadas. Por meio do DRX, verificou-se que o diâmetro médio das nanopartículas produzidas estavam entre 40 e 165 nm, dependendo do óxido obtido. Na análise de BET foi possível constatar que houve uma diminuição da área superficial e área e volume de micro e mesoporos dos carvões impregnados em relação ao carvão ativado puro, devido à uma obstrução parcial dos poros causada pela deposição das nanopartículas sobre a superfície do carvão ativado.

As análises morfológicas de MEV e MET demonstraram a porosidade do carvão utilizado e também a presença das nanopartículas na superfície do carvão, enquanto que na análise composicional de EDS foi possível observar picos de cobre somente sobre as amostras de carvões impregnados e picos característicos de elementos naturais do carvão. Por meio do ponto de carga zero foi possível constatar que as superfícies dos carvões obtidos possuem carga neutra.

Os ensaios de adsorção de nitrato mostraram um grande aumento na eficiência dos carvões impregnados com óxidos de cobre em relação ao carvão ativado puro. Verificou-se que a quantidade de nitrato removida é diretamente proporcional à quantidade de cobre utilizada na impregnação dos carvões e que o menor tempo de contato com o agente redutor natural (extrato de folhas de romã), 12h, foi suficiente para o objetivo proposto.

O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo segunda-ordem, enquanto que o melhor modelo de equilíbrio estudado foi o de Langmuir. A maior capacidade máxima de adsorção foi atribuída ao carvão com 1,5%Cu – 12h ($q_{\max} = 6,4 \text{ g mg}^{-1}$) na temperatura de 25°C. No estudo termodinâmico da adsorção verificou-se que os processos de adsorção são espontâneos, $\Delta G^{\circ} < 0$, e que a reação de adsorção com o carvão puro é endotérmica, enquanto que a adsorção com os carvões impregnados é exotérmica. A partir dos valores de entalpia calculados, verificou-se que a fisissorção é o principal mecanismo da adsorção, devido às forças eletrostáticas e de Van der Waals envolvidas entre o íon nitrato e a superfície do carvão ativado puro e impregnado com óxidos de cobre, embora o modelo cinético de pseudo segunda-ordem indique que a etapa limitante do processo seja a quimissorção. Desta forma, se pressupõe que esteja ocorrendo os dois mecanismos na adsorção de nitrato.

Por fim, pode-se afirmar que os objetivos deste estudo foram alcançados e que o uso do carvão impregnado com nanopartículas de óxidos de cobre via método verde como adsorvente apresenta uma alternativa promissora aos métodos de remoção de nitrato convencionais, sendo que o melhor desempenho na adsorção de nitrato foi apresentado pelo carvão 1,5%Cu-12h em 25°C, o que é muito vantajoso para tratamento de água, pois se trata da temperatura ambiente e do menor tempo de contato avaliado. Além disso, a síntese verde tornou o material simples de ser produzido, com custo relativamente menor e ambientalmente correto, visto que não houve a necessidade do uso de reagentes químicos, altas temperaturas e pressões ou equipamentos especiais no processo de modificação dos carvões.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos na realização desta dissertação, assim como o conhecimento adquirido no desenvolvimento do estudo, pode-se sugerir os seguintes trabalhos a serem desenvolvidos.

- Realizar testes de dessorção de nitrato, a fim de verificar o teor de nitrato que pode ser removido dos materiais adsorventes, para então afirmar com maior exatidão se a reação de adsorção é majoritariamente física ou química, pois o resultado do estudo cinético aponta para uma adsorção química, já o estudo da termodinâmica indica uma adsorção física. Embora possa haver a coexistência dos dois fenômenos, apenas um é limitante.
- Realizar testes de lixiviação em água dos carvões impregnados com nanopartículas de óxidos de cobre para verificar se não ocorre o desprendimento do metal conforme há passagem de água, a fim de se garantir a segurança para a saúde humana em uma possível aplicação real no tratamento de água potável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELMONEM, A. M.; AMIN, R. M. Rapid Green Synthesis of Metal Nanoparticles using Pomegranate Polyphenols. **International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)**, v. 15, n. 1, p. 57-65, 2014.

ABIOYE, A. M.; ANI, F. N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1282-1293, 2015.

AFKHAMI, A.; MADRAKIAN, T.; KARIMI, Z. The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1-2, p. 427-431, 2007.

AGRAWAL, D. C. **Introduction to nanoscience and nanomaterials**. 1. ed. Singapura: World Scientific, 2013.

AHMAD, N.; SHARMA, S.; RAI, R. Rapid green synthesis of silver and gold nanoparticles using peels of Punica granatum. **Advanced Materials Letters**, v. 3, n. 5, p. 376-380, 2012.

AHMED, S.; AHMAD, M.; SWAMI, B. L.; IKRAM, S. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. **Journal of Advanced Research**, v. 7, n. 1, p. 17-28, 2015.

AKHAVAN, O.; TOHIDI, H.; MOSHFEGH, A. Synthesis and electrochromic study of sol-gel cuprous oxide nanoparticles accumulated on silica thin film. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 24, p. 6700-6706, 2009.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2012.

ALI, M.; ARFAN, M.; SHAHVERDI, A. R. Role of natural products in green synthesis of nanoparticles. In: RAI, M. e POSTEN, C. (Ed.). **Green Biosynthesis of Nanoparticles: Mechanisms and Applications**: CABI, 2013. p.31-52.

ALKAN, M.; DEMIRBAŞ, Ö.; ÇELİKÇAPA, S.; DOĞAN, M. Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 116, n. 1-2, p. 135-145, 2004.

ALOTHMAN, Z. A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.

ANAND, K.; GENGAN, R. M.; PHULUKDAREE, A.; CHUTURGOON, A. Agroforestry waste Moringa oleifera petals mediated green synthesis of gold nanoparticles and their anti-cancer and catalytic activity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1105-1111, 2015.

ARRUDA, S. C. C.; SILVA, A. L. D.; GALAZZI, R. M.; AZEVEDO, R. A.; ARRUDA, M. A. Z. Nanoparticles applied to plant science: A review. **Talanta**, v. 131, p. 693-705, 2015.

ATKINSON, J. D.; FORTUNATO, M. E.; DASTGHEIB, S. A.; ROSTAM-ABADI, M.; ROOD, M. J.; SUSLICK, K. S. Synthesis and characterization of iron-impregnated porous carbon spheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis. **Carbon**, v. 49, n. 2, p. 587-598, 2011.

BANKAR, A.; JOSHI, B.; RAVI KUMAR, A.; ZINJARDE, S. Banana peel extract mediated synthesis of gold nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 80, n. 1, p. 45-50, 2010.

BARUAH, D.; DAS, R. N.; HAZARIKA, S.; KONWAR, D. Biogenic synthesis of cellulose supported Pd(0) nanoparticles using hearth wood extract of *Artocarpus lakoocha* Roxb — A green, efficient and versatile catalyst for Suzuki and Heck coupling in water under microwave heating. **Catalysis Communications**, v. 72, p. 73-80, 2015.

BHATNAGAR, A.; JI, M.; CHOI, Y. H.; JUNG, W.; LEE, S. H.; KIM, S. J.; LEE, G.; SUK, H.; KIM, H. S.; MIN, B. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 4, p. 886-907, 2008.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 493-504, 2011.

BHUSHAN, B. **Springer handbook of nanotechnology**. 3. ed. Columbus: Springer Science and Business Media, 2010.

BIGUELINI, C. P.; GUMY, M. P. SAÚDE AMBIENTAL: ÍNDICES DE NITRATO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DE POÇOS PROFUNDOS NA REGIÃO SUDOESTE DO PARANÁ. **Revista Faz Ciência**, v. 14, n. 20, 2012.

BISWAS, A.; BAYER, I. S.; BIRIS, A. S.; WANG, T.; DERVISHI, E.; FAUPEL, F. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 170, n. 1, p. 2-27, 2012.

BOOSHEHRI, A. Y.; WANG, R.; XU, R. Simple method of deposition of CuO nanoparticles on a cellulose paper and its antibacterial activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 999-1008, 2015.

BRASIL. Portaria n°. 2914 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. Disponível em: < http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf >. Acesso em: 02/2016.

BUSSAB, W. D. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística básica**. Saraiva, 2010.

BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, n. 4, p. MR17-MR71, 2007.

CAMARGO, J. A.; ALONSO, Á. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. **Environment international**, v. 32, n. 6, p. 831-849, 2006.

CHANG, Y.-H.; CHIANG, M.-Y.; CHANG, J.-H.; LIN, H.-N. Enhanced visible light photocatalysis of cuprous oxide nanoparticle modified zinc oxide nanowires. **Materials Letters**, v. 138, p. 85-88, 2015.

CHANG, Y.-N.; ZHANG, M.; XIA, L.; ZHANG, J.; XING, G. The toxic effects and mechanisms of CuO and ZnO nanoparticles. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2850-2871, 2012.

CHAUHAN, S.; UPADHYAY, M. K.; RISHI, N.; RISHI, S. Phytofabrication of silver nanoparticles using pomegranate fruit seeds. **International journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 1, n. 2, p. 17-21, 2011.

CHOWDHURI, A.; GUPTA, V.; SREENIVAS, K.; KUMAR, R.; MOZUMDAR, S.; PATANJALI, P. Response speed of SnO₂-based H₂S gas sensors with CuO nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 7, p. 1180-1182, 2004.

CUI, J.; YANG, Y.; HU, Y.; LI, F. Rice husk based porous carbon loaded with silver nanoparticles by a simple and cost-effective approach and their antibacterial activity. **Journal of colloid and interface science**, v. 455, p. 117-124, 2015.

DA SILVA GUILARDCI, V. V.; DE MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; DE FÁTIMA GORGULHO, H. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

DA SILVA, J. A. T.; RANA, T. S.; NARZARY, D.; VERMA, N.; MESHRAM, D. T.; RANADE, S. A. Pomegranate biology and biotechnology: A review. **Scientia Horticulturae**, v. 160, p. 85-107, 2013.

DAGHER, S.; HAIK, Y.; AYESH, A. I.; TIT, N. Synthesis and optical properties of colloidal CuO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 151, p. 149-154, 2014.

DAR, M.; KIM, Y.; KIM, W.; SOHN, J.; SHIN, H. Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 22, p. 7477-7481, 2008.

DEMIRAL, H.; GÜNDÜZOĞLU, G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. **Bioresource technology**, v. 101, n. 6, p. 1675-1680, 2010.

DING, Y.; SHEN, S. Z.; SUN, H.; SUN, K.; LIU, F.; QI, Y.; YAN, J. Design and construction of polymerized-chitosan coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and its application for hydrophobic drug delivery. **Materials Science and Engineering: C**, v. 48, p. 487-498, 2015.

DO NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; DE QUADROS MELO, D.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

DOBROWOLSKI, R.; OTTO, M. Preparation and evaluation of Fe-loaded activated carbon for enrichment of selenium for analytical and environmental purposes. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 683-690, 2013.

DUBALE, A. A.; SU, W.-N.; TAMIRAT, A. G.; PAN, C.-J.; ARAGAW, B. A.; CHEN, H.-M.; CHEN, C.-H.; HWANG, B.-J. The synergetic effect of graphene on Cu₂O nanowire arrays as a highly efficient hydrogen evolution photocathode in water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 43, p. 18383-18397, 2014.

DUBEY, S. P.; LAHTINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Green synthesis and characterizations of silver and gold nanoparticles using leaf extract of *Rosa rugosa*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 364, n. 1-3, p. 34-41, 2010.

DWIVEDI, A. D.; GOPAL, K. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 369, n. 1-3, p. 27-33, 2010.

EDISON, T. J. I.; SETHURAMAN, M. Biogenic robust synthesis of silver nanoparticles using *Punica granatum* peel and its application as a green catalyst for the reduction of an anthropogenic pollutant 4-nitrophenol. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 104, p. 262-264, 2013.

ELIA, P.; ZACH, R.; HAZAN, S.; KOLUSHEVA, S.; PORAT, Z. E.; ZEIRI, Y. Green synthesis of gold nanoparticles using plant extracts as reducing agents. **International journal of nanomedicine**, v. 9, p. 4007-4021, 2014.

ELUMALAI, K.; VELMURUGAN, S. Green synthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from the leaf extract of *Azadirachta indica* (L.). **Applied Surface Science**, v. 345, p. 329-336, 2015.

FARHAN, A. M.; SALEM, N. M.; AL-DUJAILI, A. H.; AWWAD, A. M. Biosorption Studies of Cr (VI) Ions from Electroplating Wastewater by Walnut Shell Powder. **American Journal of Environmental Engineering**, v. 2, n. 6, p. 188-195, 2012.

FEWTRELL, L. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: a discussion. **Environmental health perspectives**, p. 1371-1374, 2004.

FILIPIC, G.; CVELBAR, U. Copper oxide nanowires: a review of growth. **Nanotechnology**, v. 23, n. 19, p. 194001, 2012.

FOGLER, H. S.; DE MORAES, F. F.; PORTO, L. M. **Elementos de engenharia das reações químicas**. LTC, 2002.

FOLETTI, E. L.; GRATIERI, E.; OLIVEIRA, L. H. D.; JAHN, S. L. Conversion of rice hull ash into soluble sodium silicate. **Materials Research**, v. 9, n. 3, p. 335-338, 2006.

FOO, K.; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 385, p. 385-470, 1906.

GATSEVA, P. D.; ARGIROVA, M. D. High-nitrate levels in drinking water may be a risk factor for thyroid dysfunction in children and pregnant women living in rural Bulgarian areas.

International Journal of Hygiene and Environmental Health, v. 211, n. 5–6, p. 555-559, 2008.

GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 11, p. 4797-4862, 2007.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias: Operações de transferência de massa, vol. 4, São Paulo: R: Gomide** 1988.

GOPALAKRISHNAN, K.; RAMESH, C.; RAGUNATHAN, V.; THAMILSELVAN, M. Antibacterial activity of Cu₂O nanoparticles on E. coli synthesized from tridax procumbens leaf extract and surface coating with polyaniline. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 7, n. 2, p. 833-839, 2012.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. In: (Ed.). **Emerging compounds removal from wastewater: Springer**, 2012. p.15-37.

GRASSIAN, V. H. **Nanoscience and nanotechnology: environmental and health impacts**. 1. ed. . New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.

GUNAWAN, C.; TEOH, W. Y.; MARQUIS, C. P.; AMAL, R. Cytotoxic origin of copper (II) oxide nanoparticles: comparative studies with micron-sized particles, leachate, and metal salts. **ACS nano**, v. 5, n. 9, p. 7214-7225, 2011.

GUPTA, R.; GANESAN, V. Gold nanoparticles impregnated mesoporous silica spheres for simultaneous and selective determination of uric acid and ascorbic acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 219, p. 139-145, 2015.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). **Applied Clay Science**, v. 30, n. 3–4, p. 199-208, 2005.

HANAFIAH, M. A. K. M.; NGAH, W. S. W.; ZOLKAFLY, S. H.; TEONG, L. C.; MAJID, Z. A. A. Acid Blue 25 adsorption on base treated Shorea dasyphylla sawdust: Kinetic, isotherm, thermodynamic and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 2, p. 261-268, 2012.

HANG, X.; PENG, H.; SONG, H.; QI, Z.; MIAO, X.; XU, W. Antiviral activity of cuprous oxide nanoparticles against Hepatitis C Virus in vitro. **Journal of virological methods**, v. 222, p. 150-157, 2015.

HE, J.; HONG, S.; ZHANG, L.; GAN, F.; HO, Y.-S. Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 19, n. 11, p. 2651-2656, 2010.

HILL, C. G. An introduction to chemical engineering kinetics & reaction design. **John Wiley and Sons**, 1999.

HO, Y.-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HOSSEINI, S.; BAYESTI, I.; MARAHEL, E.; EGHBALI BABADI, F.; CHUAH ABDULLAH, L.; CHOONG, T. S. Y. Adsorption of carbon dioxide using activated carbon impregnated with Cu promoted by zinc. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 52, p. 109-117, 2015.

HU, Q.; CHEN, N.; FENG, C.; HU, W. Nitrate adsorption from aqueous solution using granular chitosan-Fe³⁺ complex. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 1-9, 2015.

HUO, L.; YANG, Q.; SHANG, H. Kinetics and thermodynamic study of nitrate adsorption on granular ferric hydroxide. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 21, p. 789-796, 2012.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea**. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

IRAVANI, S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. **Green Chemistry**, v. 13, n. 10, p. 2638-2650, 2011.

ISMAIL, T.; SESTILI, P.; AKHTAR, S. Pomegranate peel and fruit extracts: a review of potential anti-inflammatory and anti-infective effects. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 143, n. 2, p. 397-405, 2012.

IUPAC. **Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units – Appendix II**. Pergamon, 1976.

JAIN, S.; BANSIWAL, A.; BINIWALE, R. B.; MILMILLE, S.; DAS, S.; TIWARI, S.; ANTONY, P. S. Enhancing adsorption of nitrate using metal impregnated alumina. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, p. 2342-2349, 2015.

JAMMI, S.; SAKTHIVEL, S.; ROUT, L.; MUKHERJEE, T.; MANDAL, S.; MITRA, R.; SAHA, P.; PUNNIYAMURTHY, T. CuO nanoparticles catalyzed C–N, C–O, and C–S cross-coupling reactions: Scope and mechanism. **The Journal of organic chemistry**, v. 74, n. 5, p. 1971-1976, 2009.

JAYAKUMARAI, G.; GOKULPRIYA, C.; SUDHAPRIYA, R.; SHARMILA, G.; MUTHUKUMARAN, C. Phytofabrication and characterization of monodisperse copper oxide nanoparticles using Albizia lebbek leaf extract. **Applied Nanoscience**, v. 5, n. 8, p. 1017-1021, 2015.

JOSHI, M.; BHATTACHARYYA, A.; ALI, S. W. Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles. **Indian Journal of Fibre and Textile Research**, v. 33, n. 3, p. 304-317, 2008.

JURENKA, J. Therapeutic applications of pomegranate (*Punica granatum* L.): a review. **Alternative medicine review: a journal of clinical therapeutic**, v. 13, n. 2, p. 128-144, 2008.

KHALIL, M. M. H.; ISMAIL, E. H.; EL-BAGHDADY, K. Z.; MOHAMED, D. Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract and its antibacterial activity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 6, p. 1131-1139, 2014.

KHALKHALI, R. A.; OMIDVARI, R. Adsorption of mercuric ion from aqueous solutions using activated carbon. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 14, n. 2, p. 185-188, 2005.

KHAN, M. A.; AHN, Y.-T.; KUMAR, M.; LEE, W.; MIN, B.; KIM, G.; CHO, D.-W.; PARK, W. B.; JEON, B.-H. Adsorption studies for the removal of nitrate using modified lignite granular activated carbon. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 16, p. 2575-2584, 2011.

KHARISSOVA, O. V.; DIAS, H. V. R.; KHARISOV, B. I.; PÉREZ, B. O.; PÉREZ, V. M. J. The greener synthesis of nanoparticles. **Trends in Biotechnology**, v. 31, n. 4, p. 240-248, 2013.

KILPIMAA, S.; RUNTTI, H.; KANGAS, T.; LASSI, U.; KUOKKANEN, T. Removal of phosphate and nitrate over a modified carbon residue from biomass gasification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 10, p. 1923-1933, 2014.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Grupo Gen-LTC, 2000.

KOBAYASHI, Y.; ABE, Y.; MAEDA, T.; YASUDA, Y.; MORITA, T. A metal-metal bonding process using metallic copper nanoparticles produced by reduction of copper oxide nanoparticles. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 3, n. 2, p. 114-121, 2014.

KUMAR, B.; SMITA, K.; CUMBAL, L.; DEBUT, A.; ANGULO, Y. Biofabrication of copper oxide nanoparticles using Andean blackberry (*Rubus glaucus* Benth.) fruit and leaf. **Journal of Saudi Chemical Society**, 2015.

KUMAR, P. S.; JEGATHAMBAL, P.; JAMES, E. Chemometric evaluation of nitrate contamination in the groundwater of a hard rock area in Dharapuram, south India. **Applied Water Science**, v. 4, n. 4, p. 397-405, 2014.

KUMAR, P. S.; KIRTHIKA, K. Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 4, n. 4, p. 351-363, 2009.

KUMAR, P. V.; SHAMEEM, U.; KOLLU, P.; KALYANI, R.; PAMMI, S. Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles Using Aloe vera Leaf Extract and Its Antibacterial Activity Against Fish Bacterial Pathogens. **BioNanoScience**, v. 5, p. 135-139, 2015.

KUMARI, M. M.; JACOB, J.; PHILIP, D. Green synthesis and applications of Au-Ag bimetallic nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 137, p. 185-192, 2015.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221-2295, 1916.

LI, A.; ZHANG, Q.; ZHANG, G.; CHEN, J.; FEI, Z.; LIU, F. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent. **Chemosphere**, v. 47, n. 9, p. 981-989, 2002.

LI, P.; LV, W.; AI, S. Green and gentle synthesis of Cu₂O nanoparticles using lignin as reducing and capping reagent with antibacterial properties. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 1, p. 1-10, 2015.

LI, Y.; ZHAO, M.; ZHANG, N.; LI, R.; CHEN, J. Synthesis and photocatalytic activity of carbon spheres loaded Cu₂O/Cu composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 643, p. 106-110, 2015.

LIMA, S. B.; BORGES, S. M. S.; RANGEL, M. D. C.; MARCHETTI, S. G. Effect of iron content on the catalytic properties of activated carbon-supported magnetite derived from biomass. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 344-354, 2013.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.-P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

LIN, P.-C.; LIN, S.; WANG, P. C.; SRIDHAR, R. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. **Biotechnology advances**, v. 32, n. 4, p. 711-726, 2014.

LIU, H.; LIU, W.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; REN, L.; LI, Y. Removal of cephalexin from aqueous solutions by original and Cu(II)/Fe(III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2-3, p. 1528-1535, 2011.

LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents—A review. **Journal of environmental management**, v. 131, p. 363-374, 2013.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**. Dordrecht: Springer Science & Business Media, 2012.

MACHADO, S.; PINTO, S.; GROSSO, J.; NOUWS, H.; ALBERGARIA, J. T.; DELERUE-MATOS, C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. **Science of the Total Environment**, v. 445, p. 1-8, 2013.

MAKAROV, V.; LOVE, A.; SINITSYNA, O.; MAKAROVA, S.; YAMINSKY, I.; TALIANSKY, M.; KALININA, N. "Green" Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. **Acta naturae**, v. 6, n. 1, p. 35, 2014.

MALLAKPOUR, S.; MADANI, M. A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 194-207, 2015.

MANEERUNG, T.; LIEW, J.; DAI, Y.; KAWI, S.; CHONG, C.; WANG, C.-H. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 350-359, 2016.

MATOUQ, M.; JILDEH, N.; QTAISHAT, M.; HINDEYEH, M.; AL SYOUF, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 775-784, 2015.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. D. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. D. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MISHRA, P. C.; PATEL, R. K. Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 1, p. 519-522, 2009.

MITTAL, A. K.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances**, v. 31, n. 2, p. 346-356, 2013.

MIZUTA, K.; MATSUMOTO, T.; HATATE, Y.; NISHIHARA, K.; NAKANISHI, T. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. **Bioresource technology**, v. 95, n. 3, p. 255-257, 2004.

MOHAMAD, N. A. N.; ARHAM, N. A.; JAI, J.; HADI, A. Plant Extract as Reducing Agent in Synthesis of Metallic Nanoparticles: A Review. **Advanced Materials Research**, v. 832, p. 350-355, 2014.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MURRAY, C.; RILEY, J. The solubility of gases in distilled water and sea water—II. Oxygen. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 1969, Elsevier. p.311-320.

NABIKHAN, A.; KANDASAMY, K.; RAJ, A.; ALIKUNHI, N. M. Synthesis of antimicrobial silver nanoparticles by callus and leaf extracts from saltmarsh plant, *Sesuvium portulacastrum* L. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, n. 2, p. 488-493, 2010.

NADAGOUDA, M. N.; IYANNA, N.; LALLEY, J.; HAN, C.; DIONYSIOU, D. D.; VARMA, R. S. Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles Using Antioxidants from Blackberry, Blueberry, Pomegranate, and Turmeric Extracts. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 7, p. 1717-1723, 2014.

NAIKA, H. R.; LINGARAJU, K.; MANJUNATH, K.; KUMAR, D.; NAGARAJU, G.; SURESH, D.; NAGABHUSHANA, H. Green synthesis of CuO nanoparticles using *Gloriosa superba* L. extract and their antibacterial activity. **Journal of Taibah University for Science**, v. 9, n. 1, p. 7-12, 2015.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Removal and recovery of nitrate from water by ZnCl₂ activated carbon from coconut coir pith, an agricultural solid waste. **Indian journal of chemical technology**, v. 12, n. 5, p. 513, 2005.

NAMBURU, P. K.; KULKARNI, D. P.; MISRA, D.; DAS, D. K. Viscosity of copper oxide nanoparticles dispersed in ethylene glycol and water mixture. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 32, n. 2, p. 397-402, 2007.

NASROLLAHZADEH, M.; JALEH, B.; FAKHRI, P.; ZAHRAEI, A.; GHADERY, E. Synthesis and catalytic activity of carbon supported copper nanoparticles for the synthesis of aryl nitriles and 1, 2, 3-triazoles. **RSC Advances**, v. 5, n. 4, p. 2785-2793, 2015.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJADI, S. M.; HATAMIFARD, A. Anthemis xylopoda flowers aqueous extract assisted in situ green synthesis of Cu nanoparticles supported on natural Natrolite zeolite for N-formylation of amines at room temperature under environmentally benign reaction conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 460, p. 146-153, 2015.

NEKOU EI, F.; NEKOU EI, S.; TYAGI, I.; GUPTA, V. K. Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 201, p. 124-133, 2015.

OGATA, F.; IMAI, D.; KAWASAKI, N. Adsorption of nitrate and nitrite ions onto carbonaceous material produced from soybean in a binary solution system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 155-161, 2015.

ONU, O. D. N. U. **World Population Prospects: The 2012 Revision**: United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division New York, NY, USA 2013.

OTA, K.; AMANO, Y.; AIKAWA, M.; MACHIDA, M. Removal of nitrate ions from water by activated carbons (ACs)—Influence of surface chemistry of ACs and coexisting chloride and sulfate ions. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 838-842, 2013.

ÖZTÜRK, N.; BEKTAŞ, T. E. L. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. **Journal of hazardous materials**, v. 112, n. 1, p. 155-162, 2004.

PARK, H.-S.; KODURU, J. R.; CHOO, K.-H.; LEE, B. Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 315-324, 2015.

PARK, J.-H.; OK, Y. S.; KIM, S.-H.; CHO, J.-S.; HEO, J.-S.; DELAUNE, R. D.; SEO, D.-C. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 142, p. 77-83, 2016.

PARK, S.-J.; JANG, Y.-S. Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, n. 2, p. 238-243, 2003.

PARSONS, J.; PERALTA-VIDEA, J.; GARDEA-TORRESDEY, J. Use of plants in biotechnology: synthesis of metal nanoparticles by inactivated plant tissues, plant extracts, and living plants. **Developments in Environmental Science**, v. 5, p. 463-485, 2007.

PATIL, B.; KULKARNI, K. Development of high surface area activated carbon from waste material. **International Journal of Advanced Engineering Research and Studies**, v. 1, n. 2, p. 109-113, 2012.

PEI, L.; ZHOU, J.; ZHANG, L. Preparation and properties of Ag-coated activated carbon nanocomposites for indoor air quality control. **Building and Environment**, v. 63, p. 108-113, 2013.

PERELSHTEIN, I.; APPLEROT, G.; PERKAS, N.; WEHRSCHUETZ-SIGL, E.; HASMANN, A.; GUEBITZ, G.; GEDANKEN, A. CuO–cotton nanocomposite: Formation, morphology, and antibacterial activity. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 1–2, p. 54-57, 2009.

PETLA, R. K.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K.; SATYANARAYANA, N. Soybean (*Glycine max*) leaf extract based green synthesis of palladium nanoparticles. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 3, p. 14-19, 2011.

PHILIP, D. Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 42, n. 5, p. 1417-1424, 2010.

POOLE JR, C. P.; OWENS, F. J. **Introduction to nanotechnology**. John Wiley & Sons, 2003.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-C.; ZHANG, Q.-J.; ZHANG, W.-M.; ZHANG, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

RAMESH, C.; HARIPRASAD, M.; RAGUNATHAN, V. Effect of *Arachis hypogaea* L. Leaf Extract on Barfoed's Solution; Green Synthesis of Cu₂O Nanoparticles and its Antibacterial Effect. **Current Nanoscience**, v. 7, n. 6, p. 995-999, 2011.

RAMYADEVI, J.; JEYASUBRAMANIAN, K.; MARIKANI, A.; RAJAKUMAR, G.; RAHUMAN, A. A. Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles. **Materials Letters**, v. 71, p. 114-116, 2012.

RASHED, M. N. **Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater**. INTECH Open Access Publisher, 2013.

RAVINDRA, S.; MURALI MOHAN, Y.; NARAYANA REDDY, N.; MOHANA RAJU, K. Fabrication of antibacterial cotton fibres loaded with silver nanoparticles via “Green Approach”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 367, n. 1–3, p. 31-40, 2010.

REN, G.; HU, D.; CHENG, E. W. C.; VARGAS-REUS, M. A.; REIP, P.; ALLAKER, R. P. Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 33, n. 6, p. 587-590, 2009.

REZAEI, A.; GODINI, H.; DEHESTANI, S.; KHAVANIN, A. Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 5, n. 2, p. 125-130, 2008.

REZNICKOVA, A.; NOVOTNA, Z.; KASALKOVA, N. S.; SVORCIK, V. Gold nanoparticles deposited on glass: physicochemical characterization and cytocompatibility. **Nanoscale research letters**, v. 8, n. 1, p. 1-8, 2013.

RIYA, L.; GEORGE, M. Green Synthesis of Cuprous Oxide Nanoparticles. **International Journal of Advance Research In Science And Engineering**, v. 4, n. 1, p. 315-322, 2015.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Quimica Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RODRÍGUEZ-LEÓN, E.; IÑIGUEZ-PALOMARES, R.; NAVARRO, R. E.; HERRERA-URBINA, R.; TÁNORI, J.; IÑIGUEZ-PALOMARES, C.; MALDONADO, A. Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (*Rumex hymenosepalus* extracts). **Nanoscale research letters**, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2013.

RODRÍGUEZ, P.; MELLISHO, C. D.; CONEJERO, W.; CRUZ, Z. N.; ORTUÑO, M. F.; GALINDO, A.; TORRECILLAS, A. Plant water relations of leaves of pomegranate trees under different irrigation conditions. **Environmental and Experimental Botany**, v. 77, p. 19-24, 2012.

RUBILAR, O.; RAI, M.; TORTELLA, G.; DIEZ, M. C.; SEABRA, A. B.; DURÁN, N. Biogenic nanoparticles: copper, copper oxides, copper sulphides, complex copper nanostructures and their applications. **Biotechnology letters**, v. 35, n. 9, p. 1365-1375, 2013.

SALVESTRINI, S.; LEONE, V.; IOVINO, P.; CANZANO, S.; CAPASSO, S. Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p. 310-316, 2014.

SANGEETHA, G.; RAJESHWARI, S.; VENCKATESH, R. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 12, p. 2560-2566, 2011.

SANKAR, R.; MAHESWARI, R.; KARTHIK, S.; SHIVASHANGARI, K. S.; RAVIKUMAR, V. Anticancer activity of *Ficus religiosa* engineered copper oxide nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 44, p. 234-239, 2014.

SANKAR, R.; MANIKANDAN, P.; MALARVIZHI, V.; FATHIMA, T.; SHIVASHANGARI, K. S.; RAVIKUMAR, V. Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using *Carica papaya* and its application in photocatalytic dye degradation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, p. 746-750, 2014.

SCHOEMAN, J.; STEYN, A. Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa. **Desalination**, v. 155, n. 1, p. 15-26, 2003.

- SCHWARTZ, M. **New materials, processes, and methods technology**. CRC Press, 2005.
- SCHWIRN, K.; TIETJEN, L.; BEER, I. Why are nanomaterials different and how can they be appropriately regulated under REACH? **Environmental Sciences Europe**, v. 26, n. 4, 2014.
- SEDIGHI, A.; MONTAZER, M.; SAMADI, N. Synthesis of nano Cu₂O on cotton: Morphological, physical, biological and optical sensing characterizations. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 489-498, 2014.
- SHAH, I.; ADNAN, R.; WAN NGAH, W. S.; MOHAMED, N. Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 201, p. 1-12, 2015.
- SHANKAR, S. S.; AHMAD, A.; SASTRY, M. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. **Biotechnology progress**, v. 19, n. 6, p. 1627-1631, 2003.
- SHARMA, J. K.; AKHTAR, M. S.; AMEEN, S.; SRIVASTAVA, P.; SINGH, G. Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 632, p. 321-325, 2015.
- SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 1-2, p. 83-96, 2009.
- SHRIMALI, M.; SINGH, K. P. New methods of nitrate removal from water. **Environmental Pollution**, v. 112, n. 3, p. 351-359, 2001.
- SING, K. S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SIVARAJ, R.; RAHMAN, P. K.; RAJIV, P.; SALAM, H. A.; VENCKATESH, R. Biogenic copper oxide nanoparticles synthesis using *Tabernaemontana divaricate* leaf extract and its antibacterial activity against urinary tract pathogen. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 178-181, 2014.
- SOCIETY, R.; ENGINEERING, R. A. O. **Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties**. London: The Royal Society, 2004.
- STOIMENOV, P. K.; KLINGER, R. L.; MARCHIN, G. L.; KLABUNDE, K. J. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. **Langmuir**, v. 18, n. 17, p. 6679-6686, 2002.
- SUBHANKARI, I.; NAYAK, P. Synthesis of Copper Nanoparticles Using *Syzygium aromaticum* (Cloves) Aqueous Extract by Using Green Chemistry. **World**, v. 2, n. 1, p. 14-17, 2013.
- SUTHAR, S.; BISHNOI, P.; SINGH, S.; MUTIYAR, P. K.; NEMA, A. K.; PATIL, N. S. Nitrate contamination in groundwater of some rural areas of Rajasthan, India. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 189-199, 2009.

TAJTÁKOVÁ, M.; SEMANOVÁ, Z.; TOMKOVÁ, Z.; SZÖKEOVÁ, E.; MAJOROŠ, J.; RÁDIKOVÁ, Ž.; ŠEBŮKOVÁ, E.; KLIMEŠ, I.; LANGER, P. Increased thyroid volume and frequency of thyroid disorders signs in schoolchildren from nitrate polluted area. **Chemosphere**, v. 62, n. 4, p. 559-564, 2006.

TAVAKOLI, F.; SALAVATI-NIASARI, M.; MOHANDÉS, F. Green synthesis of flower-like CuI microstructures composed of trigonal nanostructures using pomegranate juice. **Materials Letters**, v. 100, p. 133-136, 2013.

TSENG, H.-H.; WEY, M.-Y. Effects of acid treatments of activated carbon on its physiochemical structure as a support for copper oxide in DeSO₂ reaction catalysts. **Chemosphere**, v. 62, n. 5, p. 756-766, 2006.

UNITED STATES, E. P. A. 2012 Edition of the drinking water standards and health advisories. Disponível em: < <http://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/dwstandards2012.pdf> >. Acesso em: 02/2016.

VASANTH, K.; ILANGO, K.; MOHANKUMAR, R.; AGRAWAL, A.; DUBEY, G. P. Anticancer activity of Moringa oleifera mediated silver nanoparticles on human cervical carcinoma cells by apoptosis induction. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 117, p. 354-359, 2014.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2-3, p. 354-364, 2009.

VIVEKANANDHAN, S.; CHRISTENSEN, L.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Green process for impregnation of silver nanoparticles into microcrystalline cellulose and their antimicrobial bionanocomposite films. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 3, p. 371-376, 2012.

VIVEKANANDHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; CARNAHAN, D.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K.; SATYANARAYANA, N. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with silver nanoparticles using Tecoma stans leaf extract. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 44, n. 7-8, p. 1725-1729, 2012.

WANG, T.; LIN, J.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 83, p. 413-419, 2014.

WANG, W.; XIAO, K.; HE, T.; ZHU, L. Synthesis and characterization of Ag nanoparticles decorated mesoporous sintered activated carbon with antibacterial and adsorptive properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 1007-1012, 2015.

WANG, Y.; LIU, L.; CAI, Y.; CHEN, J.; YAO, J. Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxide/carbon nanofibres composite films. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 245-251, 2013.

WHITE, R. J.; LUQUE, R.; BUDARIN, V. L.; CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 2, p. 481-494, 2009.

XI, Y.; HU, C.; GAO, P.; YANG, R.; HE, X.; WANG, X.; WAN, B. Morphology and phase selective synthesis of Cu_xO ($x= 1, 2$) nanostructures and their catalytic degradation activity. **Materials Science and Engineering: B**, v. 166, n. 1, p. 113-117, 2010.

YAACOB, W. Z. W.; SAMSUDIN, A. R.; KONG, T. B. The sorption distribution coefficient of lead and copper on the selected soil samples from Selangor. **Bulletin of the Geological Society of Malaysia**, v. 54, p. 21-25, 2008.

YANG, H.; LIU, B.; DING, Y.; LI, L.; OUYANG, X. Fabrication of cuprous oxide nanoparticles-graphene nanocomposite for determination of acetaminophen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 757, p. 88-93, 2015.

YE, W.; YU, J.; ZHOU, Y.; GAO, D.; WANG, D.; WANG, C.; XUE, D. Green synthesis of Pt–Au dendrimer-like nanoparticles supported on polydopamine-functionalized graphene and their high performance toward 4- nitrophenol reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 371-378, 2016.

YILMAZ, M.; TURKDEMIR, H.; KILIC, M. A.; BAYRAM, E.; CICEK, A.; METE, A.; ULUG, B. Biosynthesis of silver nanoparticles using leaves of *Stevia rebaudiana*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 3, p. 1195-1202, 2011.

YIN, M.; WU, C.-K.; LOU, Y.; BURDA, C.; KOBERSTEIN, J. T.; ZHU, Y.; O'BRIEN, S. Copper oxide nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 26, p. 9506-9511, 2005.

YU, Z.; PELDSZUS, S.; HUCK, P. M. Adsorption of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound by granular activated carbon. 1. Adsorption capacity and kinetics. **Environmental science & technology**, v. 43, n. 5, p. 1467-1473, 2009.

YUNUS, I. S.; HARWIN; KURNIAWAN, A.; ADITYAWARMAN, D.; INDARTO, A. Nanotechnologies in water and air pollution treatment. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 136-148, 2012.

ZHANG, D.-W.; YI, T.-H.; CHEN, C.-H. Cu nanoparticles derived from CuO electrodes in lithium cells. **Nanotechnology**, v. 16, n. 10, p. 2338, 2005.

ZHANG, J.; MA, J.; ZHANG, S.; WANG, W.; CHEN, Z. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles decorated carbon spheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 211, p. 385-391, 2015.

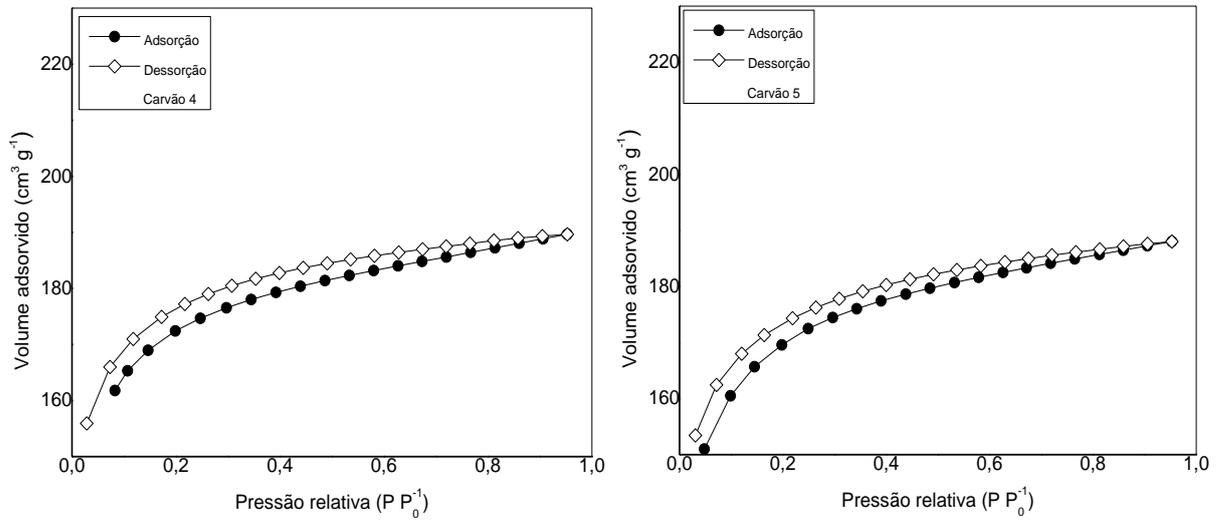
ZHANG, L.; GAO, Y.; ZHANG, Y.; LIU, J.; YU, J. Changes in bioactive compounds and antioxidant activities in pomegranate leaves. **Scientia Horticulturae**, v. 123, n. 4, p. 543-546, 2010.

ZHANG, M.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; INYANG, M. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 26-32, 2012.

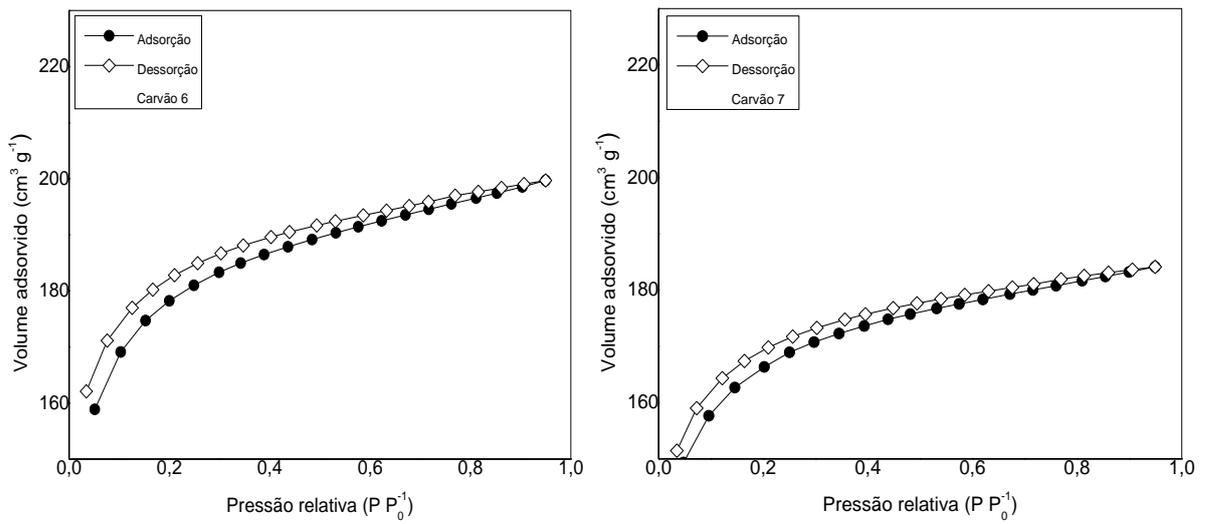
ZHOU, K.; WANG, R.; XU, B.; LI, Y. Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes. **Nanotechnology**, v. 17, n. 15, p. 3939, 2006.

APÊNDICE

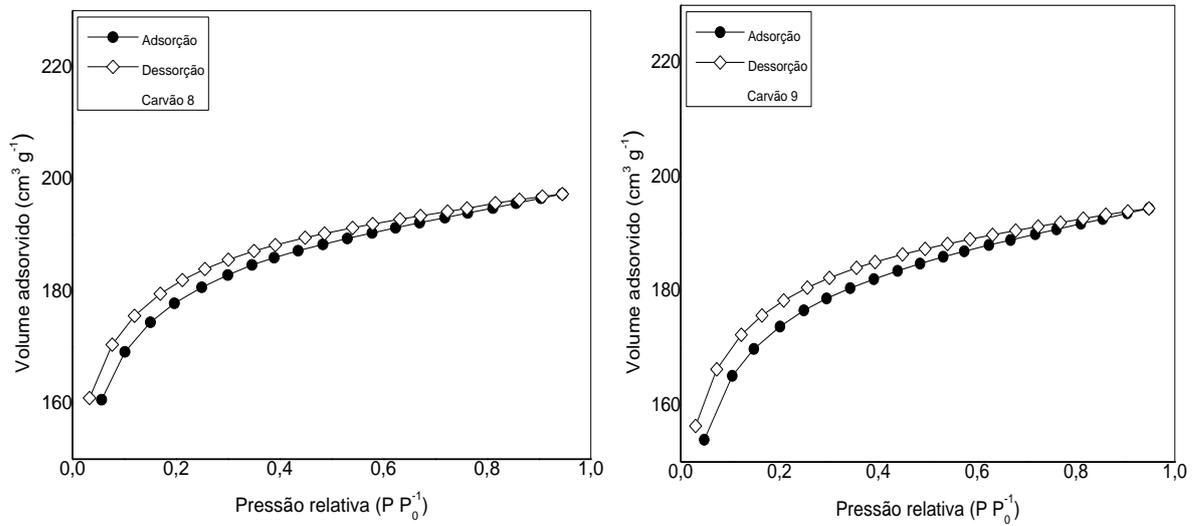
Apêndice 1: Isotermas de adsorção de N₂ das amostras de carvão ativado impregnado com 0,5%Cu-24h (4) e 1%Cu-24h (5).



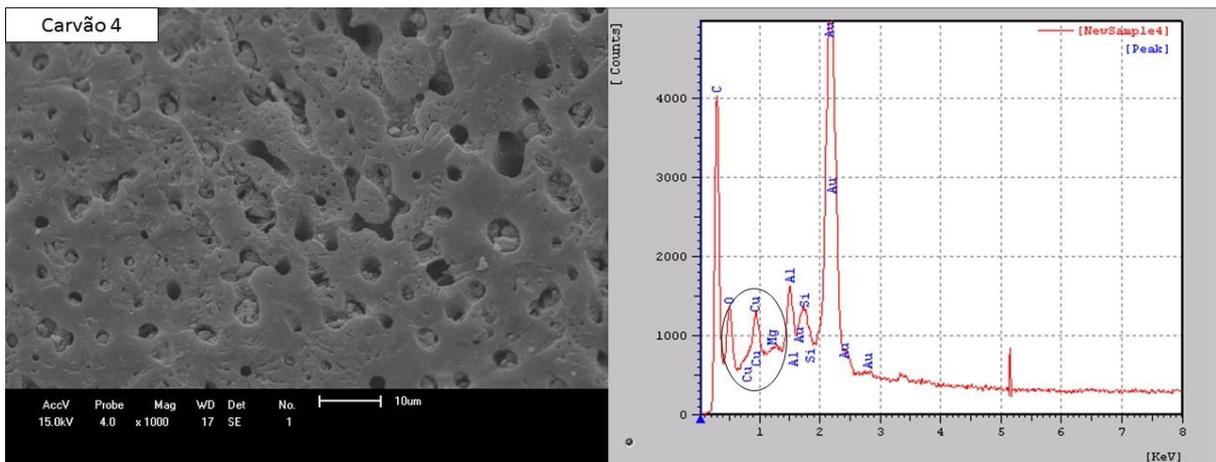
Apêndice 2: Isotermas de adsorção de N₂ das amostras de carvão ativado impregnado com 1,5%Cu-24h (6) e 0,5%Cu-36h (7).



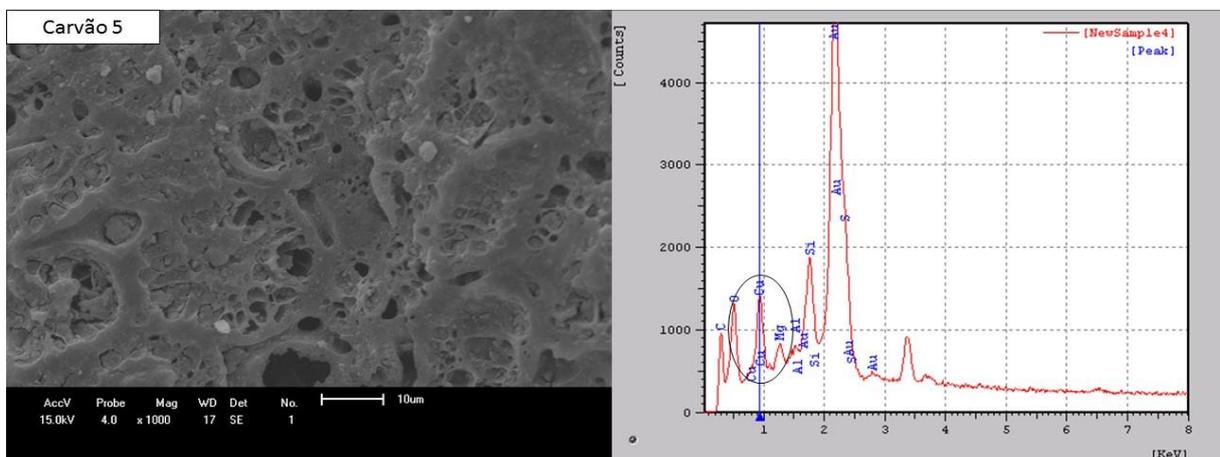
Apêndice 3: Isotermas de adsorção de N₂ das amostras de carvão ativado impregnado com 1%Cu-36h (8) e 1,5%Cu-36h (9).



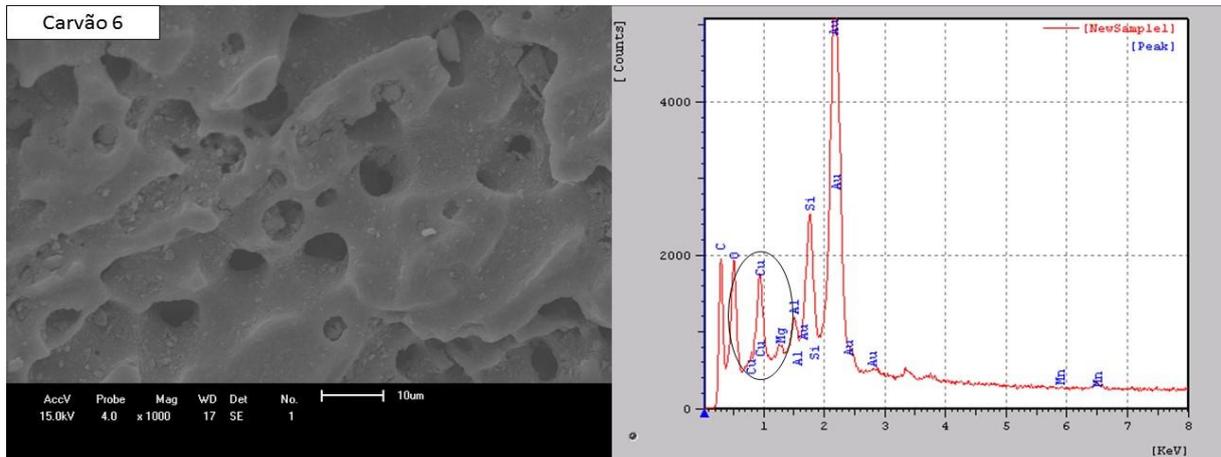
Apêndice 4: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 0,5%Cu-24h (amostra 4).



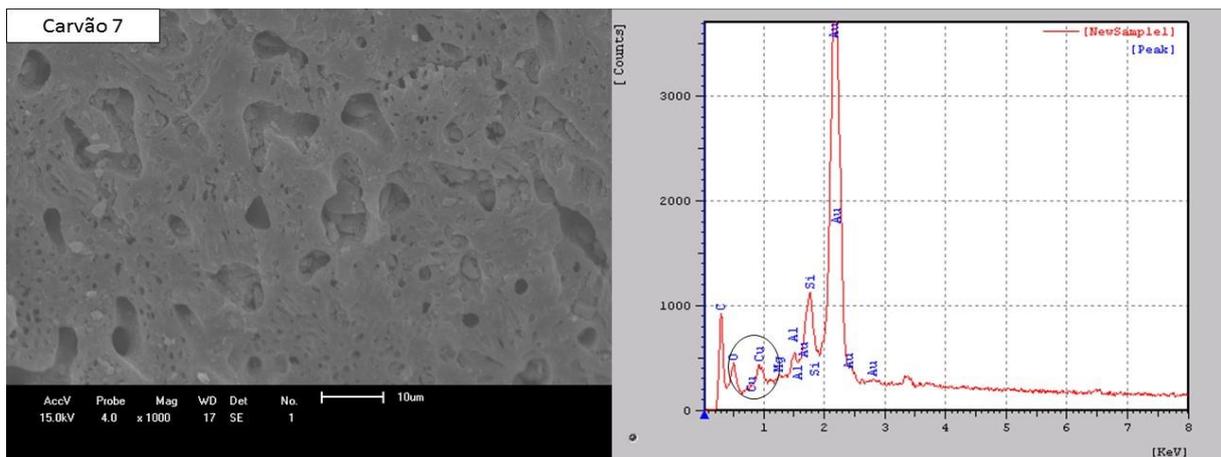
Apêndice 5: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 1%Cu-24h (amostra 5).



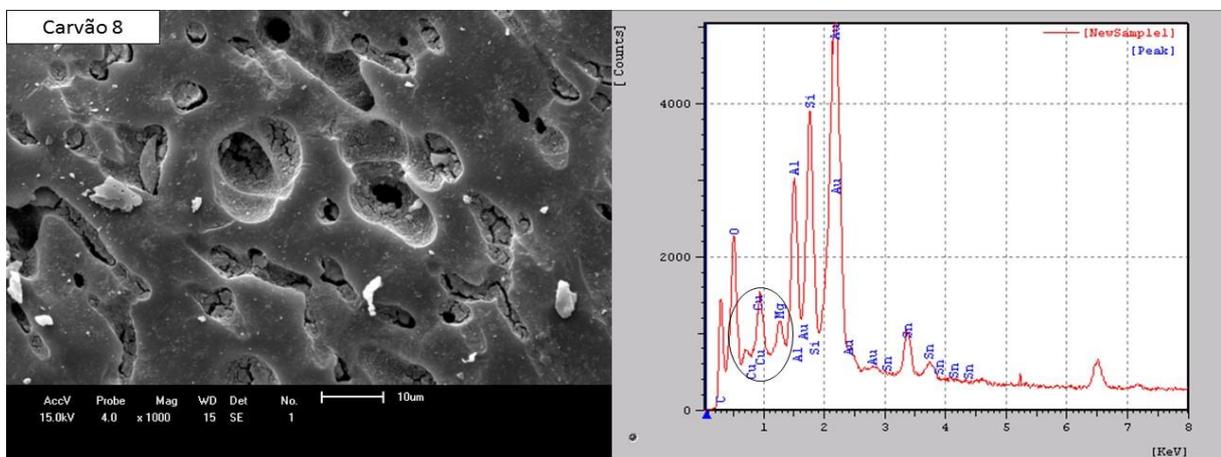
Apêndice 6: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 1,5%Cu-24h (amostra 6).



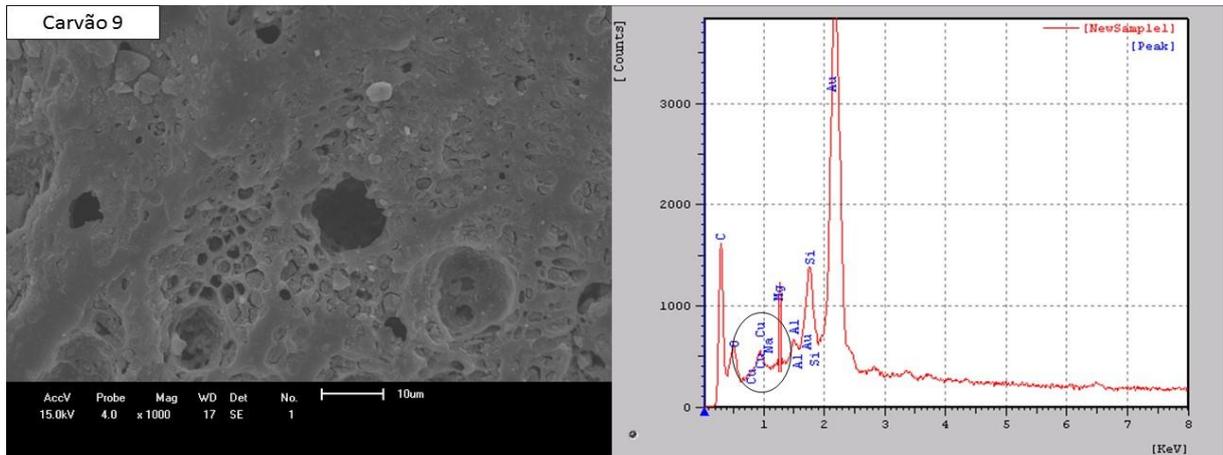
Apêndice 7: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 0,5%Cu-36h (amostra 7).



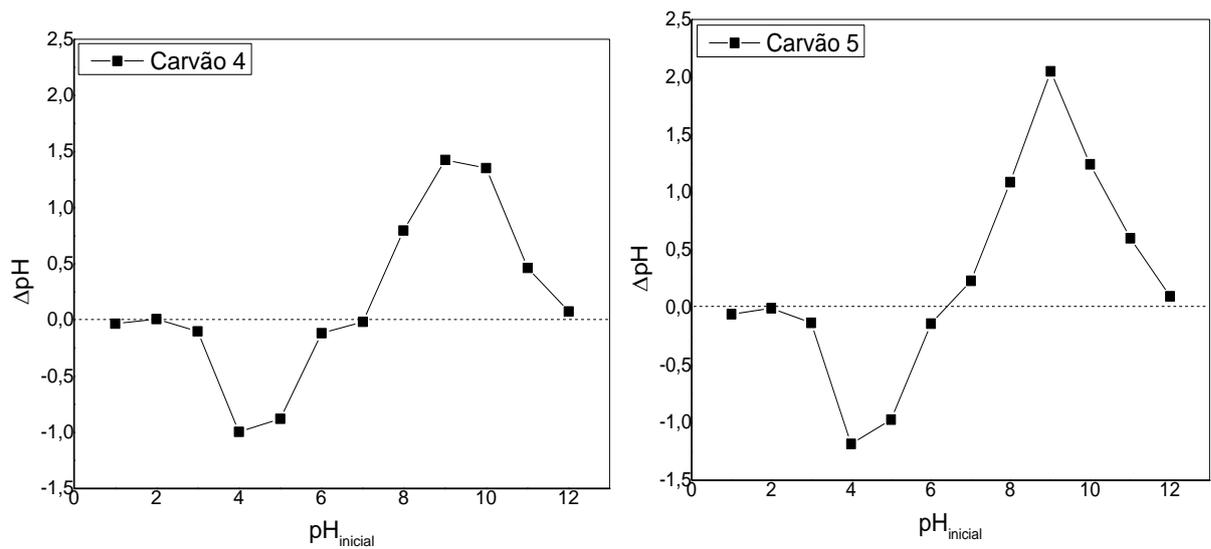
Apêndice 8: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 1%Cu-36h (amostra 8).



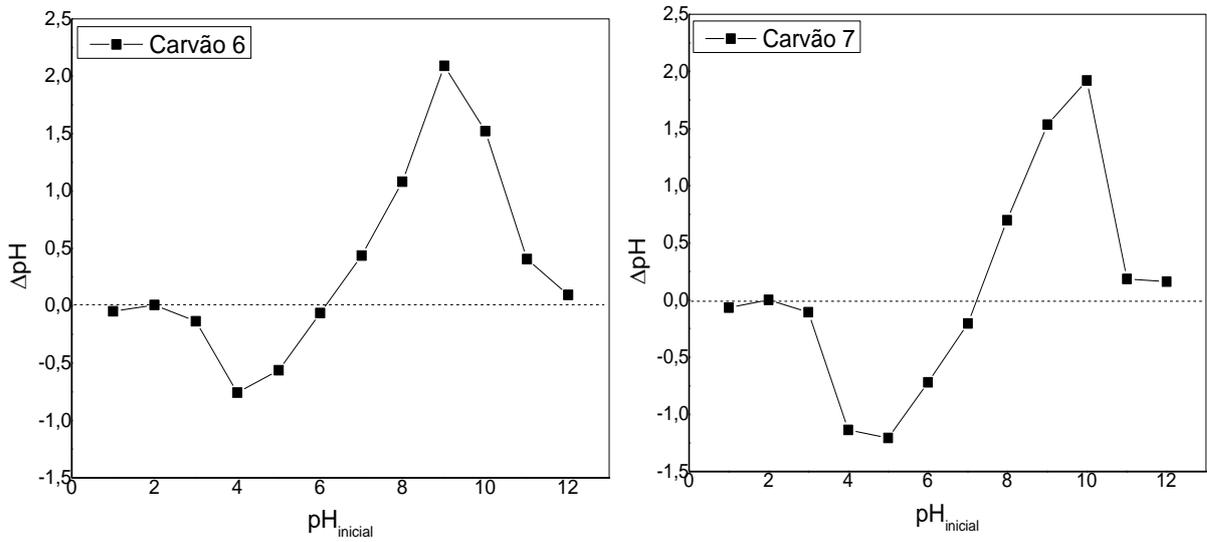
Apêndice 9: Fotomicrografia obtida por MEV e espectro EDS do carvão impregnado com 1,5% Cu-36h (amostra 9).



Apêndice 10: Ponto de carga zero das amostras de carvão ativado impregnado com 0,5% Cu-24h (4) e 1% Cu-24h (5).



Apêndice 11: Ponto de carga zero das amostras de carvão ativado impregnado com 1,5% Cu-24h (6) e 0,5% Cu-36h (7).



Apêndice 12: Ponto de carga zero das amostras de carvão ativado impregnado com 1% Cu-36h (8) e 1,5% Cu-36h (9).

