

**CRISLAINE RODRIGUES GALAN**

**IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM NANOPARTÍCULAS  
DE COBRE POR UM MÉTODO DE SÍNTESE VERDE UTILIZANDO  
EXTRATO DE FOLHAS DE *MORINGA OLEIFERA* PARA REMOÇÃO  
DE NITRATO DA ÁGUA**

**MARINGÁ – PR**

**2016**

**CRISLAINE RODRIGUES GALAN**

**IMPREGNAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO COM NANOPARTÍCULAS  
DE COBRE POR UM MÉTODO DE SÍNTESE VERDE UTILIZANDO  
EXTRATO DE FOLHAS DE *MORINGA OLEIFERA* PARA REMOÇÃO  
DE NITRATO DA ÁGUA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof.º Dr.º Marcelo Fernandes Vieira

Coorientador: Prof.ª Dr.ª Rosângela Bergamasco

**MARINGÁ – PR**

**2016**

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

G146i Galan, Crislaine Rodrigues  
Impregnação de carvão ativado com nanopartículas de cobre por um método de síntese verde utilizando extrato de folhas de *Moringa oleifera* para remoção de nitrato da água / Crislaine Rodrigues Galan. -- Maringá, 2016.  
88 f.: il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira

Co-orientador: Prof. Dr. Rosângela Bergamasco

Dissertação ( Mestrado em Engenharia Química)  
- Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Desenvolvimento de processos. 2. Preservação e controle ambiental. 3. Carvão ativado. 4. Impregnação de nanopartículas metálicas. 5. Síntese verde - Método. 6. *Moringa oleifera*. I. Vieira, Marcelo Fernandes, orient. II. Bergamasco, Rosangela, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

662.93 21.ed.

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 Crislaine Rodrigues Galan perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 18 de abril de 2016.

COMISSÃO JULGADORA



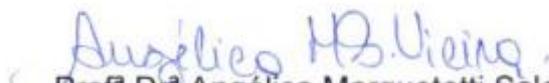
Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira  
Orientador / Presidente



Profª Drª Rosângela Bergamasco  
Coorientadora



Prof. Dr. Paulo Eduardo Polon  
Membro



Profª Drª Angélica Marquetotti Salcedo Vieira  
Membro

## **DEDICATÓRIA**

A minha família. Em especial, meu esposo Eduardo pelo constante apoio e incentivo e aos meus filhos Matheus e Samuel pela compreensão e carinho.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, saúde, força, ânimo e sabedoria.

Ao meu esposo, amigo e companheiro Eduardo que sempre acreditou e me incentivou com muito amor.

Ao meu filho Matheus, que mesmo sendo criança, sempre me apoiou com seu carinho.

Ao meu filho Samuel, que nasceu durante o mestrado e que esteve presente literalmente comigo em muitos momentos nessa jornada.

A toda minha família, em especial a minha amada avó Luzia que sempre orou por mim e a minha mãe Cleuza que sempre disse que seria capaz de realizar este sonho.

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.

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr. Marcelo Fernandes Vieira e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosângela Bergamasco pela orientação e coorientação, ensinamento, atenção, paciência e confiança repassados no decorrer deste trabalho.

À Pós-Doutoranda Marcela Fernandes Silva pelo conhecimento compartilhado, pelas correções dos trabalhos e por estar sempre pronta a ajudar sempre que precisei.

Às colegas de laboratório Josiane Peternela e Héllen Karoline Spricigo de Souza por toda a ajuda e pelo companheirismo nestes dois anos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O carvão ativado, assim como as nanopartículas metálicas de cobre, possuem ótimas propriedades adsorventes, podendo ser utilizados como alternativas viáveis no tratamento de água. O presente trabalho teve por objetivo combinar as propriedades destes dois materiais, desenvolvendo um processo de síntese "verde" para impregnação de nanopartículas de cobre (NPsCu) em carvão ativado utilizando extratos de folhas de *Moringa oleifera* como agente redutor. Os adsorventes desenvolvidos foram utilizados para remover nitrato da água, que atualmente, é considerado um dos contaminantes de águas subterrâneas mais estudado no mundo, devido aos graves problemas que este pode causar a saúde humana. Soluções de sulfato de cobre aquoso em diferentes concentrações foram adicionadas ao carvão ativado juntamente com o extrato de folhas de *Moringa oleifera*. Os materiais produzidos foram caracterizados mediante a determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) e de suas propriedades texturais (área superficial específica BET, volume e diâmetro de poros), morfológicas (Microscopia eletrônica de varredura – MEV, Microscopia eletrônica de transmissão - MET), estruturais e composicionais (Difratograma de raios-X – DRX, Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva - EDS). O tamanho das partículas foi calculado pela equação de Scherrer e as concentrações elementares de cobre estimadas por Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF). Experimentos de adsorção, bem como estudos de pH, cinética e isotermas de adsorção foram realizados para avaliar a eficiência de remoção de nitrato da água, sendo as concentrações determinadas por espectrofotometria UV. A estabilidade da impregnação das NPsCu no carvão ativado após o processo de adsorção foi mensurada a partir das análises de TXRF nos carvões impregnados e nas soluções aquosas. Os resultados das caracterizações confirmaram a formação, impregnação e estabilidade das nanopartículas de cobre sobre o carvão ativado, as quais apresentaram tamanho médio entre 6 a 61 nm. O método proposto para síntese e impregnação de nanopartículas mostrou-se ser simples e *eco-friendly*. Os carvões impregnados obtiveram remoção significativa de nitrato (cerca de 60%) indicando sua potencial aplicação no tratamento de água.

**Palavras-chave:** Carvão ativado; Nanopartículas de cobre; Síntese “verde”; *Moringa oleifera*; Remoção nitrato.

## ABSTRACT

Activated charcoal as well as the metal nanoparticles of copper, have excellent adsorbent properties and can be used as viable alternatives in water treatment. This study aimed to combine the properties of these two materials developing a "green" synthesis process for impregnation of copper nanoparticles (NPsCu) on activated carbon using extracts of *Moringa Oleifera* leaves as a reducing agent. These new adsorbents were evaluated to remove nitrate from water, which today is considered one of groundwater contaminants most studied in the world, due to the serious problems that this can cause human health. Aqueous copper sulfate solutions at different concentrations were added to the activated coal together with *Moringa oleifera* leaves extract. The produced materials were characterized by determining the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) and their textural property (BET specific surface area, volume and pore diameter), morphology (Scanning electron microscopy-SEM, Transmission electron microscopy-TEM), structural and compositional (X-ray diffraction-XRD, Energy dispersive X-ray spectroscopy-EDS). The particle size was estimated by Scherrer equation and elemental copper concentrations were estimated by Total reflection X-ray fluorescence (TXRF). Experiments of adsorption and pH studies, kinetics and adsorption isotherms were performed to evaluate the efficiency of removing nitrate from water, and the concentrations were determined by UV spectrophotometry. The stability of NPsCu impregnation on the carbon after adsorption was measured by TXRF analyzes in the impregnated carbons and aqueous solutions. The characterization results confirmed the formation, impregnation and stability of copper nanoparticles on activated carbon, which reached an average size in the range 6-61 nm. The developed method for synthesis and nanoparticles impregnation proved to be simple and eco-friendly. The impregnated carbons removed significantly the nitrate, indicating their potential application in water treatment.

**Keywords:** Activated carbon; Copper nanoparticles; Green synthesis; *Moringa oleifera*; Removal nitrate.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Formas de isotermas (McCABE et al., 2001).....	26
<b>Figura 2:</b> Grupos de modificação de carvão ativado (Adaptado de YIN et al., 2007).....	30
<b>Figura 3:</b> Composição química dos extratos de plantas (Adaptado de MITTAL et al., 2013) .....	34
<b>Figura 4:</b> <i>Moringa oleifera</i> (SOARES, 2013).....	36
<b>Figura 5:</b> Tipos de Isotermas (GOMES, 2011) .....	39
<b>Figura 6:</b> Tipos de histereses (AMGARTEN, 2006) .....	40
<b>Figura 7:</b> Etapas da metodologia utilizada no trabalho .....	46
<b>Figura 8:</b> Isoterma de adsorção e dessorção da amostra de carvão ativado puro.....	55
<b>Figura 9:</b> Isotermas de adsorção e dessorção das amostras de carvão impregnados com NPsCu.....	56
<b>Figura 10:</b> Distribuição de tamanho de poros DA para amostras impregnadas com nanopartículas de cobre em comparação como carvão ativado puro .....	57
<b>Figura 11:</b> Micrografias obtida por MEV do carvão ativado puro e impregnados com NPsCu .....	60
<b>Figura 12:</b> Micrografias obtidas por MET das amostras de carvão ativado puro e impregnadas com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu .....	61
<b>Figura 13:</b> Difratoograma de raios-x do carvão ativado puro .....	62
<b>Figura 14:</b> Difratoogramas de raios-x das amostras impregnadas com NPsCu. Os picos marcados são referentes a planos cristalinos de óxido de cobre.....	63
<b>Figura 15:</b> Espectros EDS das amostras de carvão ativado puro e impregnados com NPsCu .....	65
<b>Figura 16:</b> Ponto de carga zero do carvão ativado puro .....	67
<b>Figura 17:</b> Ponto de Carga Zero das amostras de carvão impregnadas.....	68
<b>Figura 18:</b> Efeito do pH na remoção de nitrato utilizando os carvões impregnados com NPsCu e o carvão ativado puro .....	69
<b>Figura 19:</b> Cinética de adsorção do carvão ativado puro e carvões impregnados com NPsCu .....	70
<b>Figura 20:</b> Isotermas de adsorção do carvão ativado puro e carvões impregnados com NPsCu .....	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Diferenças entre adsorção física e adsorção química (RUTHVEN,1984). .....	23
<b>Tabela 2:</b> Tipos de poros de acordo com o diâmetro médio ( $\phi_m$ ).....	38
<b>Tabela 3:</b> Amostras de carvão ativado impregnado com NPsCu .....	48
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros da caracterização textural do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com NPsCu .....	58
<b>Tabela 5:</b> Tamanho médio estimado pela equação de Scherrer das NPsCu das amostras impregnadas com picos encontrados nos ângulos de $2\theta$ e seus respectivos planos de difração hkl.....	64
<b>Tabela 6:</b> Concentração de cobre do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com NPsCu.....	66
<b>Tabela 7:</b> Parâmetros cinéticos de adsorção para o nitrato.....	71
<b>Tabela 8:</b> Parâmetros das isotermas de adsorção para o nitrato .....	73
<b>Tabela 9:</b> Estabilidade da impregnação dos carvões com nanopartículas de cobre .....	74

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

BET: Brunauer, Emmet e Teller

BJH: Barrett, Joyner e Halenda

COMCAP: Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa

DA: Dubinin-Astakhov

DRX: Difração de raios-X

EDS: Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva

HK: Horvath-Kawazoe IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry LERX:  
Laboratório de Espectroscopia de Raios-X

IAL: Instituto Aldofo Lutz

LERX: Laboratório de Espectroscopia de Raios-X

LGCPA: Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

NPsCu: Nanopartículas de cobre

pHpcz: Ponto de carga Zero

TXRF: Fluorescência de raios-X por reflexão total

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral .....	17
2.2 Objetivos Específicos .....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Contaminação da água por nitrato .....	18
3.2 Legislação: Concentrações de nitrato permitidas na água.....	20
3.3 Tecnologias para remoção de nitrato na água .....	20
3.4 Adsorção.....	21
3.4.1 Cinética da Adsorção .....	23
3.4.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem .....	24
3.4.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	25
3.4.1.3 Considerações sobre os modelos cinéticos de adsorção .....	25
3.4.2 Isotermas de Adsorção .....	25
3.4.2.1 Isoterma de Langmuir .....	27
3.4.2.2 Isoterma de Freundlich .....	28
3.5 Carvão Ativado.....	28
3.5.1 Métodos de modificação do carvão ativado .....	29
3.6 Impregnação de nanopartículas metálicas .....	30
3.6.1 Nanopartículas de cobre.....	31
3.6.2 Metodologias para impregnação de nanopartículas metálicas.....	32
3.6.3 Síntese “verde” .....	33
3.7 <i>Moringa oleifera</i> .....	35
3.8 Técnicas de Caracterização aplicadas para o carvão impregnado com NPsCu.....	37
3.8.1 Caracterização Textural .....	37
3.8.1.1 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio .....	37
3.8.1.2 Distribuição de tamanhos de poros .....	40
3.8.1.3 Área superficial e volume de poros .....	41
3.8.2 Caracterização Morfológica.....	41

3.8.2.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	41
3.8.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão .....	42
3.8.3	Caracterização estrutural/composicional .....	42
3.8.3.1	Difração de raios-X.....	42
3.8.3.2	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva .....	43
3.8.4	Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total .....	43
3.8.5	Ponto de Carga Zero .....	44
3.9	Conclusões da Revisão .....	44
4.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	46
4.1	Preparo do Carvão Ativado Impregnado com NPsCu.....	47
4.2	Caracterização dos Carvões Impregnados com NPsCu.....	48
4.2.1	Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio .....	48
4.2.2	Caracterização Morfológica.....	49
4.2.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	49
4.2.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	49
4.2.3	Caracterização estrutural/composicional .....	49
4.2.3.1	Difração de raios-X (DRX).....	49
4.2.3.2	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva – EDS.....	50
4.2.4	Determinação da concentração de cobre impregnado no carvão.....	50
4.2.5	Determinação do Ponto de Carga Zero (pH <sub>pcz</sub> ).....	51
4.3	Avaliação dos carvões produzidos quanto á remoção de nitrato.....	51
4.3.1	Ensaio de Adsorção .....	51
4.3.2	Avaliação da Influência do pH na adsorção .....	52
4.3.3	Cinética de Adsorção .....	52
4.3.4	Isotermas de Adsorção .....	53
4.4	Avaliação da estabilidade da impregnação.....	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
5.1	Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio.....	55
5.1.1	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio .....	55
5.1.2	Distribuição de tamanhos de poros .....	56
5.1.3	Área superficial, volume e diâmetro de poros .....	58
5.2	Caracterização Morfológica .....	59
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	59

5.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	61
5.3	Caracterização estrutural/composicional.....	62
5.3.1	Análise Estrutural .....	62
5.3.2	Composição Elementar .....	64
5.4	Determinação da concentração de cobre impregnado .....	66
5.5	Determinação do Ponto de Carga Zero ( $pH_{pcz}$ ) .....	67
5.6	Avaliação dos carvões produzidos quanto a remoção de nitrato.....	68
5.6.1	Ensaio de Adsorção .....	68
5.6.2	Efeito do pH da solução .....	68
5.6.3	Cinética de Adsorção .....	70
5.6.4	Isotermas de Adsorção .....	72
5.6.5	Avaliação da estabilidade da impregnação .....	74
6.	CONCLUSÕES.....	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77

## 1. INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais mais utilizados tanto para consumo direto como para produção no desenvolvimento de diversas atividades econômicas e industriais. Sua demanda crescente somada à poluição de suas fontes, torna a obtenção de água de qualidade para consumo cada vez mais escassa no planeta.

A contaminação devido à presença excessiva de nitrato tornou-se um problema mundial com respeito à qualidade da água. OTA *et al.* (2013) afirma que este íon em concentrações elevadas prejudica o ecossistema e resulta em problemas graves para a saúde humana, como meta-hemoglobinemia em crianças e câncer de estômago em adultos.

Vários métodos têm sido empregados para remover o excesso de nitrato da água, dentre eles, uma alternativa viável, é o processo de adsorção utilizando como adsorvente o carvão ativo. O carvão ativado, devido sua alta área superficial e estrutura porosa, possui ótimas propriedades adsorventes e uso em escala industrial, colocando-o como uma importante opção para a eliminação de poluentes orgânicos e inorgânicos da água, sendo aplicado em filtração, purificação, desodorização e separação (PEREIRA *et al.*, 2014).

Nanopartículas metálicas, como prata, ferro e cobre, também apresentam funcionalidades adsorventes de poluentes, corantes e metais pesados, além de serem eficazes na atividade bactericida (JIA *et al.*, 2013; PRASAD *et al.*, 2011; KUMAR *et al.*, 2014). Por apresentar baixa toxicidade e custo inferior, principalmente em relação à prata, o cobre tem despertado interesse como um metal viável para a produção destas nanopartículas (TAN *et al.*, 2010).

A impregnação de carvão ativado com nanopartículas metálicas apresenta-se como uma opção promissora, visto que com a diminuição das dimensões das partículas, em escala nanométrica, maiores serão as áreas superficiais apresentadas por estes materiais e conseqüentemente, melhores serão suas propriedades adsorptivas (GHAEDI *et al.*, 2013).

Existem diferentes metodologias tradicionais de impregnação, no entanto estes métodos apresentam custo elevado e envolvem utilização de produtos químicos poluentes, além de necessitarem de condições específicas de pressão e umidade (WANG *et al.*, 2013). Assim, tem-se buscado o desenvolvimento de metodologias que minimizem os impactos ambientais para impregnação de metais, destacando entre estas, a síntese "verde" de nanopartículas.

A síntese “verde” fundamenta-se em princípios limpos, rentáveis e atóxicos, sendo caracterizada por ser simples, de baixo custo e relativamente reprodutível, resultando, muitas vezes, em materiais mais estáveis do que aqueles obtidos pelos métodos tradicionais (NASROLLAHZADEH e SAJADI 2015). Para a obtenção de nanopartículas metálicas utilizam-se agentes redutores naturais, como vitaminas, açúcares, extratos de plantas, polímeros biodegradáveis e microrganismos. Dentre estes, os materiais a base de plantas são os melhores candidatos, pois se acredita que os polifenóis presentes em suas composições sejam a tecla ativa para a síntese (KHARISSOVA *et al.*, 2013).

Estudos apontam que folhas e flores de *Moringa oleifera* apresentam grande potencial como agente redutor neste processo, além de destacarem suas diversas propriedades medicinais (MUBAYI *et al.*, 2012 e ELUMALAI *et al.*, 2015). Conhecida mundialmente, esta planta contém aminoácidos, esteróis, glicosídeos, alcalóides, flavonóides e fenóis, que são elementos importantes no processo de síntese “verde” de nanopartículas (ANAND *et al.*, 2015).

Dessa forma, o presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um processo de síntese “verde” para impregnação de nanopartículas de cobre em carvão ativado utilizando extratos de folhas de *Moringa oleifera* como agente redutor, a fim de produzir um material que possa ser utilizado como adsorvente para remoção de nitrato da água.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Produzir carvão ativado impregnado com nanopartículas de cobre por um método de síntese “verde”, a fim de remover nitrato da água.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Impregnar nanopartículas de cobre no carvão ativado por meio do método de síntese “verde”, utilizando como agente redutor natural extratos de folhas de *Moringa oleifera*;
- Caracterizar os materiais produzidos, determinando suas características texturais, morfológicas, estruturais, composicionais, bem como a porcentagem de cobre impregnado e o ponto de carga zero;
- Estimar o potencial de adsorção de nitrato dos carvões impregnados, realizando o estudo de pH, cinética e isotermas de adsorção.
- Avaliar a estabilidade da impregnação de nanopartículas de cobre obtidas pelo método de síntese "verde".

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Contaminação da água por nitrato

A água é um dos recursos naturais mais intensamente utilizados. É fundamental para a existência e manutenção da vida e, para isso, deve estar presente no ambiente em quantidade e qualidade adequadas. O homem tem usado a água não só para suprir suas necessidades metabólicas, mas também para outros fins, como abastecimento industrial, irrigação, geração de energia, entre outros.

Atualmente existe, em todo o mundo, uma grande preocupação com a água, não só por causa de sua escassez em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de contaminação de corpos hídricos. Dentre os inúmeros contaminantes que tornam a água imprópria para o consumo, encontra-se o nitrato, que em concentrações elevadas torna-se uma ameaça à saúde humana e ao ecossistema (NUNELL *et al.*, 2015).

A combinação química entre um átomo de nitrogênio e três átomos de oxigênio, dá origem a uma importante espécie química iônica, chamada de nitrato, a qual apresenta carga elétrica negativa em valência de 1 (um), isto é, um ânion monovalente ( $\text{NO}_3^-$ ) FELTRE (1990).

Formados por reações de oxidação normalmente associada à ação de nitrobactérias em solos, os nitratos são constituídos por sais, sendo os mais importantes o nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e o nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ) (MACHADO, 2015).

Considerado um composto iônico bastante solúvel em água, o nitrato é muito difícil se adsorver ao solo, apresentando um grande potencial de migrar para os mananciais subterrâneos. Assim, a tendência é encontrar altas concentrações em águas profundas e baixas em águas superficiais. (ALABURDA e NISHIHARA, 1998)

Segundo HARO (2011) o nitrato representa uma das principais fontes de nitrogênio para os produtores primários dos ecossistemas aquáticos, uma vez que participa da formação de proteínas, que são os componentes básicos da biomassa. No entanto, apesar do papel essencial para a saúde desses ecossistemas, o  $\text{NO}_3^-$  quando presente em quantidades excessivas na água assume um caráter poluente.

O aumento da contaminação das águas por nitrato vem merecendo atenção especial, uma vez que está se tornando um problema global, devido a sua ampla e diversificada procedência. Segundo BAIRD (2002) esse íon tem sido liberado por três principais fontes antrópicas: “aplicação de fertilizantes nitrogenados em terras cultiváveis, tanto os inorgânicos

como os provenientes de esterco animal; esgoto doméstico e industrial e; deposição a partir da atmosfera, devido a mecanismos de fixação biológica por bactérias e algas”.

CHO *et al* (2011) e NUNELL *et al* (2015) também relatam que o aumento de concentrações de nitrato na água tem sido atribuído pelo uso excessivo de fertilizantes e de adubos de origem animal, bem como os resíduos de esgotos e fossas sépticas. Estes fatores, segundo os autores, tem afetado significativamente a qualidade das águas subterrâneas, o que é algo preocupante, uma vez que a mesma tem sido amplamente utilizada para consumo humano.

Para BHATNAGAR e SILLANPAA (2011) em muitas partes do mundo, as águas subterrâneas servem como a única fonte de água potável nas comunidades rurais e áreas urbanas. SHRIMALI *et al* (2001) afirmam que nas comunidades rurais da Califórnia-EUA e em várias partes da Índia não há abastecimento de água centralizada, sendo a água subterrânea a principal forma de água potável. No Brasil, as águas subterrâneas também constituem uma fonte importante de abastecimento, sendo que uma grande quantidade de poços profundos e poços escavados rasos fornecem águas para uso público, industrial e irrigação (ALABURDA e NISHIHARA, 1998).

O excesso de nitrato nas águas, sejam estas superficiais ou subterrâneas, traz sérios efeitos negativos ao meio ambiente. Segundo ÖZTÜRK e BEKTAS (2004) altas concentrações de nitrato podem causar vários problemas ambientais, destacando a indução da eutrofização como o pior deles. Para CAMARGO e ALONSO (2006) a eutrofização “induzida” ou “artificial” ocasiona o rompimento do estado de equilíbrio do ecossistema, o qual passa produzir mais matéria orgânica (algas e plantas aquáticas) do que é capaz de consumir e decompor, comprometendo a qualidade da água e colocando em risco os peixes e outras formas de vida aquática.

Para a saúde humana as consequências da ingestão de água contaminada por nitrato também são graves, podendo provocar doenças como a “síndrome do bebê azul” ou meta-hemoglobinemia em crianças (OTA *et al.*, 2013), câncer de estômago em adultos (MIZUTA *et al.*, 2004), doenças infecciosas e diabetes (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2011) e, em casos extremos de contaminação pode levar ao coma, causando a morte dentro de algumas horas (MUKHERJEE e DE, 2014). Dentre estas doenças citadas, a “síndrome do bebê azul” ou meta-hemoglobinemia é uma das mais relatadas e preocupantes, pois pode causar danos irreparáveis em curto prazo. WARD *et al* (2005) relatam que apesar de o nitrato não ser reativo no organismo da criança, este é convertido a íons de nitrito pela ação de bactérias durante a digestão, e uma vez presente na corrente sanguínea, o nitrito combina-se com a

hemoglobina e promove sua oxidação, impedindo a absorção e o transporte adequados do oxigênio para as células, onde é a falta de oxigênio que deixa a pele da criança azulada, além de provocar convulsões, arritmia, coma e até a morte.

### **3.2 Legislação: Concentrações de nitrato permitidas na água**

Por ser um contaminante causador de doenças e de desequilíbrios ambientais, o nitrato deve ser monitorado e controlado na água. Para isso, limites foram estabelecidos em legislações, tanto internacionais quanto brasileiras. LOGANATHAN *et al* (2013) afirmam que:

Por causa da ligação entre problemas de saúde e uma excessiva concentração de nitrato na água potável, a Organização Mundial de Saúde (OMS) e as agências reguladoras em vários países estipularam limites de concentração de nitrato. O limite de concentração de nitrato recomendado pela OMS e da União Europeia é 50 mg/L, enquanto a Agência de Proteção Ambiental dos EUA estipulou 44 mg/L. Na Austrália, o limite recomendado é de 50 mg/L para crianças até 3 meses de idade e de 100 mg/L para adultos. A África do Sul prevê um nível mais baixo admissível de 20 mg/L.

No Brasil, as primeiras legislações referentes ao padrão de nitrato na água surgiram na década de 70, fixando concentrações máximas de 10 mg/L tanto para água bruta quanto para água tratada (FERNÍCOLA e AZEVEDO, 1981). Atualmente, a legislação vigente, Resolução CONAMA 357/2005 tem mantido este valor de concentração para águas doces, definindo outros padrões para águas salinas e salobras.

### **3.3 Tecnologias para remoção de nitrato na água**

Devido à sua elevada estabilidade e solubilidade, o nitrato tem uma baixa tendência para a precipitação, sendo difícil remover este íon utilizando tecnologias convencionais de tratamento de água. Vários métodos físico-químicos e biológicos têm sido empregados para remover o excesso de nitrato da água, como: adsorção, troca iônica, osmose reversa, eletrodialise e desnitrificação química e biológica (LOGANATHAN *et al.*, 2013).

Segundo BHATNAGAR e SILLANPAA (2011) dentre estes métodos a Organização Mundial da Saúde (OMS) sugere a desnitrificação biológica e a troca iônica como os mais adequados para remoção de nitrato, enquanto a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) indicam a troca iônica, osmose reversa e eletrodialise. No entanto, essas

tecnologias tradicionais apresentam limitações como o alto custo e geração de subprodutos, sendo recomendada pelos autores, a utilização do processo de adsorção para a remoção de  $\text{NO}_3^-$ , uma vez que este é considerado o melhor método no tratamento de água devido à conveniência, facilidade de operação e simplicidade de concepção.

MIZUTA *et al* (2004) relatam que o reator biológico parece ser a técnica mais promissora no tratamento de alta concentração de nitrato, porém, a dificuldade de manutenção dos processos biológicos em suas melhores condições e a contaminação da água por bactérias mortas tornam este método inconveniente. Para os autores, a adsorção é o processo mais viável para o tratamento *in situ* da água subterrânea e da superfície na remoção de nitrato, principalmente devido à sua facilidade de aplicação.

Outras pesquisas também descrevem que métodos tradicionais como troca iônica, osmose reversa, eletrodialise e desnitrificação sofrem de baixa eficiência de tratamento e custos de operação elevados, enquanto a adsorção é destacada como uma opção atraente por permitir uma operação simples e econômica (NUNELL *et al.*, 2015; CHO *et al.*, 2011 e OTA *et al.*, 2013)

Tecnologia de adsorção utilizando adsorventes à base de carbono tem sido muito bem sucedida na remoção de diferentes ânions inorgânicos da água como o nitrato (BHATNAGAR e SILLANPAA, 2011). Dentre estes, o carvão ativado tem provado ser muito eficaz na remoção de uma grande variedade de contaminantes, tornando o adsorvente mais utilizado no tratamento de água devido sua versatilidade e baixo custo (NUNELL *et al.*, 2015). CHO *et al* (2011) ressaltam que os grupos funcionais de superfície presentes no carvão ativado podem ser facilmente modificados, tornando-o mais apropriado para a adsorção de poluentes iônicos específicos.

### 3.4 Adsorção

Considerada uma operação de transferência de massa, a adsorção é definida como um fenômeno físico-químico em que componentes de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram sobre uma superfície, geralmente sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados de adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente (GOMIDE, 1988).

Para CAMARGO *et al* (2005) a mudança dos componentes em fase líquida de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto

maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso, a capacidade de adsorção de um material é determinada pela sua área superficial específica, volume, tamanho e distribuição de poros, bem como a natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície.

No processo de adsorção, quando as moléculas de um fluido (adsorvato) entram em contato com um sólido (adsorvente), uma força de atração entre o sólido e as moléculas do fluido pode provocar sua fixação na superfície do sólido, onde a intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das moléculas adsorvidas, além de variar com outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na preparação do adsorvente (GOMIDE, 1988). O tempo que a molécula de adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da força da interação da molécula com a superfície, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

Existem dois tipos principais de adsorção: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção. A adsorção física ocorre a baixas temperaturas, caracterizando-se por ser rápida, reversível e não específica, onde a interação entre as moléculas do meio e do sólido é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals e/ou interações eletrostáticas (FOUST *et al.*, 1982; RUTHVEN, 1984). Já a adsorção química ocorre em temperaturas mais altas e envolve a reação entre um adsorvato e um adsorvente, decorrentes de forças de ligação de natureza covalente ou iônica, que resultam em uma mudança na forma química do adsorvato, tornando-o extremamente reativo (FOGLER, 1999; PEREIRA, 2012).

Segundo DABROWSKI (2001) em condições favoráveis, os dois tipos de adsorção podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente. Porém, enquanto a quimissorção é um processo usualmente endotérmico e forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada), a fisissorção é um processo exotérmico e pode formar camadas moleculares (multicamadas). As principais diferenças entre a adsorção física e química estão resumidas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Diferenças entre adsorção física e adsorção química (RUTHVEN,1984).

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização).
Não especificidade.	Altamente específica.
Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas.	Ocorre somente em monocamadas.
Não há dissociação das espécies adsorvidas.	Pode envolver dissociação.
Só é significativa a baixas temperaturas.	É possível numa grande faixa de temperaturas.
Rápida, não ativada e reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.
Embora o adsorvato possa ser polarizado, não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons com formação de ligação química entre adsorvato e adsorvente.

A adsorção depende principalmente das propriedades do adsorvato e da estrutura química da superfície do adsorvente. Para qualquer processo, os principais parâmetros a serem considerados são concentração da solução, temperatura, pH, tempo de contato e velocidade de agitação (ROCHA *et al.*, 2012).

O conhecimento dos parâmetros cinéticos e os estudos de equilíbrio também são importantes no processo de adsorção. Os parâmetros cinéticos são de grande valor prático e tecnológico no que se refere ao tempo e quantidade de material consumido nos experimentos. Já os estudos de equilíbrio permitem determinar a eficácia da adsorção.

### **3.4.1 Cinética da Adsorção**

A velocidade com a qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente é chamada de cinética de adsorção. Para ROYER (2008) a cinética de adsorção é o primeiro passo para a investigação sobre a possibilidade de uso de um adsorvente em determinado processo de separação, sendo fundamental para o projeto de sistemas de tratamento de água, podendo obter a velocidade de adsorção, bem como o tempo de equilíbrio do processo.

FEBRIANTO *et al* (2009) afirmam que a cinética permite calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade

adsorvida e o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido. As informações cinéticas, de uma forma geral, permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorvato e pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade. Segundo SCHNEIDER (2008) esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, peso molecular, solubilidade), do adsorvente (natureza e estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura e concentração).

Para investigar os mecanismos que controlam o processo de adsorção, tais como a transferência de massa e reação química, vários modelos cinéticos são empregados para avaliar os dados experimentais, sendo os principais e mais utilizados, os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

#### 3.4.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Um das primeiras equações de taxa estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren, também conhecida como equação cinética de pseudo-primeira ordem. É amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e esta baseada na capacidade de adsorção do sólido (OZTÜRK e BEKTAS, 2004).

A equação cinética de pseudo-primeira ordem, conforme LAGERGREN (1898) é expressa como:

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

em que  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo  $t$  (mg/g),  $k_1$  a constante de velocidade de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (L/min) e  $q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio, sendo esta determinada pela seguinte expressão:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

onde o  $C_o$  a concentração inicial de adsorvato,  $C_e$  a concentração de equilíbrio (mg/L),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa seca do adsorvente.

### 3.4.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato, podendo ser expressa como:

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + (k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (3)$$

em que  $q_t$  é a quantidade de adsorvato adsorvido no tempo  $t$  (mg/g),  $k_2$  a constante de velocidade de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem (g/min.mg) e  $q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (HO e MCKAY, 1999).

### 3.4.1.3 Considerações sobre os modelos cinéticos de adsorção

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem assumem que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e a concentração da fase sólida no equilíbrio é a força motriz da adsorção e, a taxa de adsorção global ou é proporcional à força motriz, no caso da equação de pseudo-primeira ordem, ou é o quadrado da força motriz, para o modelo de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1998).

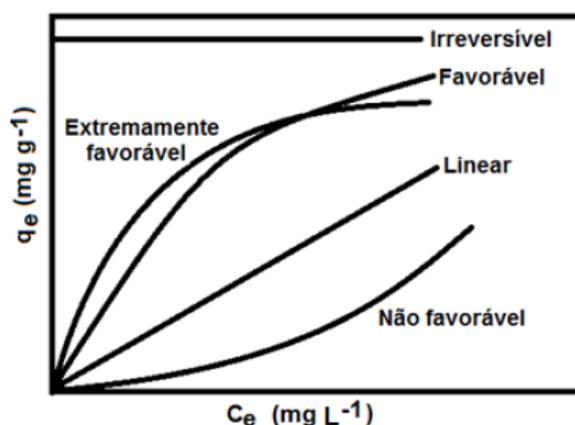
A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita através da análise gráfica e avaliação dos dados por análise do coeficiente de correlação ( $R^2$ ), o qual deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo cinético seja satisfatório (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

## 3.4.2 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para NUNES (2009) a capacidade de um material adsorver um soluto é dada pelo equilíbrio de fase, ou seja, o poder adsorvivo é obtido em função da concentração do soluto na fase líquida e da quantidade da substância adsorvida no sólido. Em alguns sistemas cujos processos ocorrem à temperatura constante, pode-se traçar uma curva de concentração do soluto em função da concentração da fase fluida, a qual é denominada isoterma de adsorção. A partir de uma isoterma é possível medir a eficiência da adsorção e prever a quantidade de adsorvente necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio.

Segundo MORENO-CASTILHA (2004) as isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam, de forma quantitativa, como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida, além de dar uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornecer informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do fluido.

O procedimento experimental consiste em colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes concentrações ou diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Depois da filtração estima-se a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material que foi adsorvida, podendo, assim, encontrar a isoterma que melhor descreve os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente. As isotermas podem apresentar-se de várias formas (Figura 1), as quais fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (NIEDERSBERG, 2012).



**Figura 1:** Formas de isotermas (McCABE *et al.*, 2001)

McCABE *et al* (2001) afirma que algumas isotermas com curvatura descendente são referidas como favoráveis, e algumas isotermas com uma curvatura ascendente são referidas como não favoráveis. Estes termos corretamente implicam que adsorção frequentemente será usada para capturar pequenas quantidades de soluto de soluções diluídas. Como um resultado, uma isoterma favorável será especialmente efetiva em soluções diluídas, enquanto uma isoterma desfavorável será particularmente ineficiente sob estas condições.

Existem diversos tipos de isotermas, contudo, cada uma dessas isotermas pode ser agrupada em seis classes, enquadradas nos tipos de I a V da classificação proposta por Brunauer, Emmett e Teller (GREGG e SING, 1982) e por Pierce enquadrada no tipo VI (SMÍSEK e CERNÝ, 1970). A descrição dessas isotermas encontra-se no item 3.8.1.1.

As isotermas podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato. Essas equações provêm de modelos teóricos, sendo mais utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich (SCHNEIDER, 2008).

### 3.4.2.1 Isoterma de Langmuir

Proposto por Langmuir, este modelo de isoterma foi desenvolvido para a adsorção em um sistema gás-sólido, assumindo um calor de adsorção constante e um número finito de sítios de adsorção. Com estas considerações, o máximo de adsorção corresponde á formação de uma monocamada saturada de soluto na superfície adsorvente, onde todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva, sendo a adsorção reversível (PEREIRA, 2012).

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos, sendo expressa matematicamente da seguinte forma:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \quad (4)$$

onde  $q_e$  é quantidade de adsorvato adsorvido (mg/g),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio (mg/L),  $q_{m\acute{a}x}$  a capacidade máxima de adsorção de monocamada do adsorvente (mg/g) e  $b$  a constante de Langmuir de afinidade de adsorção (L/mg) (LANGMUIR, 1918).

Outra análise da equação de Langmuir pode ser realizada através do fator de separação ou parâmetro adimensional de equilíbrio  $R_L$  (Equação 5), o qual fornece o grau de afinidade do soluto pelos sítios do material adsorvente, onde, valores de  $R_L$  situados entre 0 e 1 indicam que o processo de adsorção é favorável (CHO *et al.*, 2011 e DEMIRAL e GÜNDÜZOGLU, 2010).

$$R_L = \frac{1}{(1 + b \cdot C_o)} \quad (5)$$

em que  $b$  é a constante de Langmuir de afinidade de adsorção (L/mg) e  $C_o$  é a concentração inicial do adsorvato (mg/L).

Para GUIOCHON *et al* (1994) os dados experimentais de adsorção concordam com a isoterma de Langmuir em uma faixa relativamente extensa de concentrações. Assim, este modelo é considerado como a base da maioria dos tratamentos teóricos do fenômeno de

adsorção, sendo a primeira escolha de equação teórica para ajuste dos resultados experimentais em que se considera a adsorção de um componente.

#### 3.4.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich considera o sólido constituído por dois ou mais tipos distintos de sítios ativos (sólido heterogêneo), ao passo que a aplicação é baseada em uma distribuição exponencial para caracterizar sítios com diferentes energias adsorptivas (NIEDERSBERG, 2012). Para SUSUKI (1990) esta isoterma é um modelo empírico baseado na adsorção em multicamadas sobre superfícies heterogêneas e corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. A equação sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, assumindo que há existência de múltiplas camadas, o que a diferencia da equação de Langmuir.

CHO *et al* (2011) relatam que o modelo de Freundlich tem sido amplamente aplicado para ajuste dos dados experimentais de adsorção, sendo expressa matematicamente pela seguinte equação:

$$q_e = k \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

onde  $q_e$  é quantidade de adsorvato adsorvido (mg/g),  $C_e$  a concentração de equilíbrio (mg/L) e,  $k$  e  $n$  constantes de Freundlich, que indicam, respectivamente, a capacidade de adsorção (L/g) e a intensidade de adsorção (FREUNDLICH, 1906).

O valor de  $n$  indica o grau de não-linearidade entre a concentração da solução e a adsorção, onde, se  $n = 1$ , 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 e; se  $n > 1$ , então é uma adsorção física (AWWAD *et al.*, 2012).

### 3.5 Carvão Ativado

Definido como um material carbonáceo de estrutura porosa, o carvão ativado é considerado um dos adsorventes mais populares e amplamente utilizados no tratamento de água e efluentes devido a sua elevada área superficial e porosidade altamente desenvolvida. Por apresentar baixo custo e ampla disponibilidade, PEREIRA *et al* (2014) afirmam que este material é uma importante opção para a eliminação de poluentes orgânicos e inorgânicos da

água, propiciando um processo de purificação eficaz para atingir as normas e regulamentos ambientais.

A produção do carvão ativado consiste na desidratação e carbonização das matérias-primas seguida de ativação, podendo esta ser física ou química. Segundo FOO e HAMEED (2011) a ativação física ocorre por meio de tratamentos térmicos, com temperaturas relativamente elevadas, utilizando fluido inerte por períodos prolongados. Já ativação química utiliza agentes químicos, como carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) para promover a ativação do material precursor.

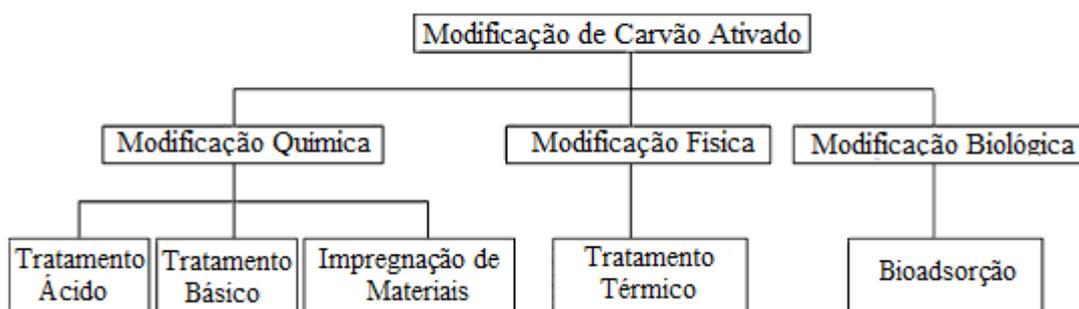
Uma variedade de materiais como madeira, carvão, lenhite e casca de coco podem ser utilizadas na fabricação do carvão ativado, o qual pode ser obtido na forma de pó ou na forma granular (CAG). A diferença entre eles estão em suas características físicas, dentre elas, área superficial e distribuição de tamanho de poros. No entanto, essas duas formas de carvão ativado encontram grande aplicação industrial, sendo utilizados para a adsorção tanto em correntes líquidas quanto gasosas (CENDOFANTI e PAWLOWSKY, 2005).

Em virtude de sua larga distribuição de tamanho e forma de poros, os carvões ativados podem ser classificados como microporosos, mesoporosos ou macroporosos, ou ainda apresentar estrutura mista, chamada de micro-mesoporosa. Para MACEDO *et al* (2008) e SHEIKH *et al* (2004) a presença de microporos é predominante em carvões preparados convencionalmente, implicando na necessidade de tratamentos específicos de produção que favoreçam a formação de poros mais largos, que sejam acessíveis a moléculas maiores, evidenciando, assim, que cada tipo de poro exerce uma função essencial para as propriedades de adsorção.

A estrutura gráfica porosa do carvão ativado apresenta superfície contendo vários grupos funcionais, onde estão presentes elementos como oxigênio, nitrogênio, enxofre e hidrogênio (CHO *et al*, 2011). Para BHATNAGAR *et al* (2013), esses grupos funcionais são fortemente influenciados pelo processo de ativação, podendo ser modificados afim de tornar a superfície do carvão ativado mais adequada para adsorção dos contaminantes da água.

### **3.5.1 Métodos de modificação do carvão ativado**

Existem vários métodos utilizados para a modificação de superfície do carvão ativado, os quais, segundo YIN *et al* (2007) estão classificados em três grandes grupos: modificação de características químicas, físicas e biológicas, que por sua vez, estão subdivididos em técnicas de tratamento pertinentes, conforme ilustrado na Figura 2.



**Figura 2:** Grupos de modificação de carvão ativado (Adaptado de YIN *et al.*, 2007)

Dentre esses métodos, a modificação química da superfície é considerada uma forma propícia e atraente para novas aplicações do carvão ativado. Segundo LOGANATHAN *et al* (2013) sua utilização pode melhorar a eficiência na remoção de nitrato, pois proporcionam a formação de novos grupos funcionais e aumentam a carga positiva da superfície.

Os métodos químicos envolvem os tratamentos ácido, básico e a impregnação de materiais. O tratamento ácido promove maior captação de íons metálicos, enquanto o básico aumenta a captação de espécies aniônicas de soluções aquosas. No entanto, esses dois tratamentos, segundo BHATNAGAR *et al* (2013) apresentam desvantagens no que diz respeito ao custo e a lixiviação dos produtos químicos envolvidos no processo de modificação. Assim, a impregnação de materiais, principalmente de nanopartículas metálicas, tem sido uma importante alternativa para a modificação química de superfície do carvão ativado.

### 3.6 Impregnação de nanopartículas metálicas

Definida como a distribuição fina de produtos químicos e/ou partículas de metal na superfície do carvão ativado, a impregnação tem sido muito utilizada para melhorar substancialmente a eficiência de adsorção do carvão ativado. Segundo YIN *et al* (2007) e DEMIRAL e GÜNDÜZ (2010) a impregnação otimiza as propriedades existentes do carvão ativado, podendo elevar, respectivamente, sua capacidade de oxidação, a área superficial e o volume de poros, que por sua vez, resultam no aumento da capacidade de adsorção.

Nanopartículas, isto é, partículas com dimensões extremamente pequenas (1 a 100 nanômetros), apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, exibem propriedades

mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macrométricas (QUINA, 2004). Essas diferenças em relação ao mesmo material em escala macro são resultantes da relação superfície/volume das nanopartículas, que aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho da partícula (DIZAJ *et al.*, 2014)

A impregnação de carvão ativado com nanopartículas metálicas tem se tornado uma opção promissora, visto que com a diminuição das dimensões das partículas, em escala nanométrica, maiores serão as áreas superficiais apresentadas por estes materiais e conseqüentemente, melhores serão suas propriedades adsorptivas. De acordo com GHAEDI *et al* (2013) os materiais compostos por nanopartículas metálicas, devido ao aumento do número de átomos reativos, são bons candidatos para a interação com diversos compostos orgânicos que levam ao resultado de remoção eficiente.

Carvões ativados impregnados com nanopartículas de ferro, prata e cobre, têm mostrado potencial funcionalidade para a adsorção de poluentes, corantes, bactérias e metais pesados na água. VAUGHAN e REED (2005) relatam que a impregnação de nanopartículas de óxido de ferro sobre uma superfície de carvão ativado possibilita a criação de um adsorvente com capacidade de remoção de metais pesados da água, como o arsênio, mais elevada do que seria observada sem o tratamento de impregnação. Já MIYANAGA *et al* (2002) descrevem a utilização de carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata, destacando sua efetividade na atividade bactericida de *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* e *B. subtilis*.

Por apresentar baixa toxicidade e custo inferior, principalmente em relação à prata, nanopartículas de cobre tem sido viáveis para utilização no tratamento químico de impregnação de carvão ativado, sendo utilizado como um poderoso agente antibacteriano (TAN *et al.*, 2010).

### **3.6.1 Nanopartículas de cobre**

Nanopartículas de cobre são de grande interesse tecnológico devido as suas características únicas, podendo ser usadas em supercondutores de alta temperatura, catalisadores, baterias, sensores de gás e células de conversão de energia solar (CHANG *et al.*, 2012), além de possuírem aplicações como agentes antimicrobianos e antifúngicos quando incorporadas em revestimentos plásticos e têxteis (NAIKA *et al.*, 2015). Por apresentarem propriedades biocidas significativas, cobre e compostos à base de cobre são rotineiramente utilizados em formulações de pesticidas, sendo também empregados em

diversas áreas relacionadas com a saúde (GUNALAN *et al.*, 2012). Para KUMAR *et al* (2015) as nanopartículas de cobre vem ganhando atenção considerável nas últimas duas décadas, devido sua simplicidade e por apresentarem uma gama de propriedades físicas potencialmente úteis, dependendo essencialmente da sua forma, tamanho e composição.

Quanto à aplicação em carvão ativado, diversas pesquisas destacam a incorporação de nanopartículas de cobre como um meio para melhorar a eficiência da adsorção de poluentes da água. YEDDOU *et al* (2011) verificaram em seu estudo uma boa remoção de cianeto utilizando carvão ativado impregnado com nanopartículas de cobre. Já WEI *et al* (2011), KHODADOUST *et al* (2014) e GHAEDI *et al* (2013) relataram resultados significativos na remoção de corantes.

### 3.6.2 Metodologias para impregnação de nanopartículas metálicas

Existem diferentes metodologias para impregnação de nanopartículas metálicas em carvão ativado, destacando-se: co-precipitação, tratamento térmico e redução de íons com agentes redutores químicos. No entanto, estes métodos apresentam algumas desvantagens, como destacado por WANG *et al* (2013):

Várias limitações e inconvenientes são apresentados nestes métodos, que geralmente requerem equipamento especial ou alta energia, tornando-os caros. As substâncias químicas são tóxicas, corrosivas e inflamáveis. Solventes orgânicos estão envolvidos, podendo criar problemas ambientais. Além disso, a aglomeração rápida ou reação com os meios de comunicação oxidáveis (por exemplo, oxigênio dissolvido ou de água) podem levar a redução da reatividade e estabilidade destas nanopartículas.

Outros estudos também salientam as desvantagens dos métodos tradicionais de impregnação. DAREZERESHKI *et al* (2013) destacam em seu trabalho a necessidade de utilização de grandes quantidades de amônia para a síntese de nanopartículas de ferro em carvão ativado. Já RUIZ *et al* (2007) afirmam que as altas temperaturas usadas no tratamento térmico podem degradar e alterar a estrutura do carvão ativado, podendo diminuir sua área superficial, e conseqüentemente, prejudicar potencialidades adsorptivas.

Considerando então os aspectos negativos relacionados aos principais métodos de impregnação em carvão ativado, tem-se buscado o desenvolvimento de novas metodologias que possibilitem minimizar os impactos ambientais ocasionados pelos resíduos derivados da síntese, bem como obter melhores rendimentos do processo de impregnação de partículas

metálicas na escala nanométrica. Dentre esses métodos ambientalmente corretos, destaca-se a técnica de síntese “verde”.

### 3.6.3 Síntese “verde”

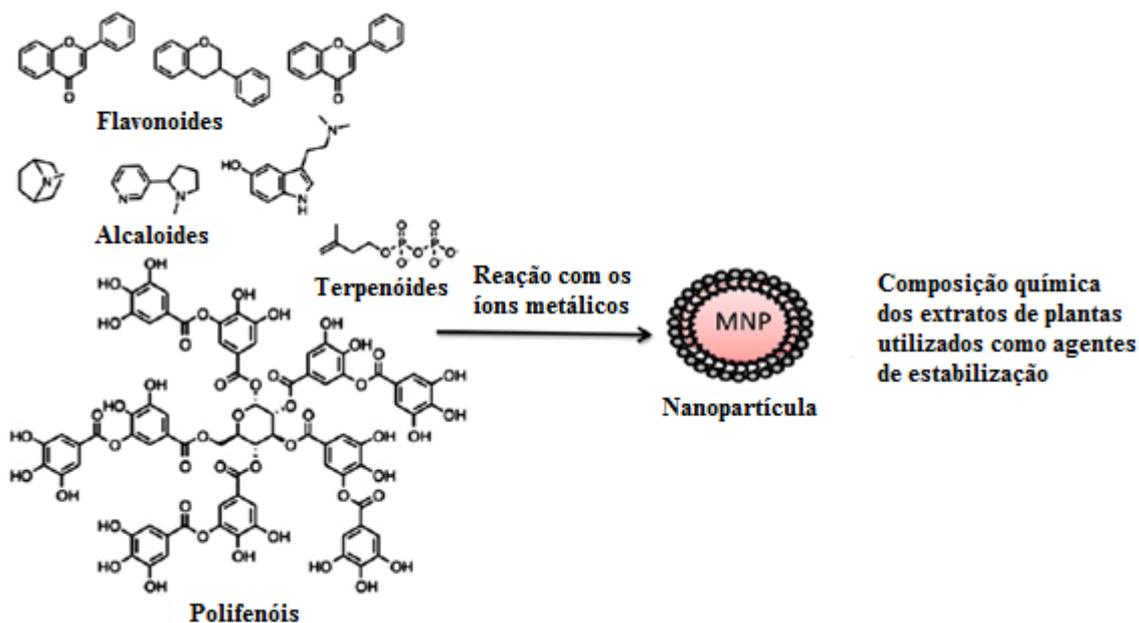
Considerada como uma alternativa viável aos procedimentos químicos e métodos físicos, a síntese “verde” é o nome usado para a síntese ambientalmente correta de nanopartículas (RAMESH *et al.*, 2011). Esta técnica fundamenta-se em princípios limpos, rentáveis e atóxicos, sendo caracterizada por ser simples, de baixo custo e relativamente reprodutível, resultando, muitas vezes, em materiais mais estáveis do que os métodos tradicionais (NASROLLAHZADEH e SAJADI, 2015; HUANG *et al.*, 2014). Para MITTAL *et al* (2013):

Síntese “verde” é útil não só devido ao seu impacto ambiental reduzido em comparação com alguns métodos de produção físico-químico, mas também porque pode ser utilizado para produzir grandes quantidades de nanopartículas que estão livres de contaminação e que apresentam tamanhos e morfologia bem definidas.

A impregnação de nanopartículas metálicas pelo método de síntese “verde” baseia-se na síntese por redução química ou decomposição hidrotérmica de sais do metal juntamente com extrato de diferentes plantas, polissacarídeos e microrganismos. Segundo HOLADE *et al* (2015) no método de impregnação-redução o suporte (carvão) é imerso na solução aquosa contendo os precursores metálicos desejados, onde, em seguida, os íons de metal são reduzidos ao estado metálico pela adição de uma solução aquosa de agente redutor.

KARUPPIAH e RAJMOHAN (2013) relatam que uma série de moléculas biológicas atuam como agentes redutores no método “verde”, podendo a síntese das nanopartículas metálicas ser realizada por meio de bactérias, fungos e extratos de plantas. Dentre estes, KHARISSOVA *et al* (2013) afirmam que os materiais a base de plantas são os melhores candidatos, pois acredita-se que os polifenóis presentes em sua composição, seja a tecla ativa para a síntese.

KUPPUSAMY *et al* (2014) descrevem que os grupos metabólicos (Figura 3), tais como ácidos fenólicos, flavonoides, alcaloides e terpenóides que compõem os extratos de plantas são os principais responsáveis pela síntese das nanopartículas metálicas.



**Figura 3:** Composição química dos extratos de plantas (Adaptado de MITTAL *et al.*, 2013)

ANAND *et al* (2015) também consideram o uso de plantas mais propício para o processo de síntese “verde”. Segundo os autores, estes materiais são mais vantajosos porque não requerem processos elaborados e complexos, tais como a síntese intracelular e múltiplos passos de purificação ou manutenção de culturas de células microbianas. Para MITTAL *et al* (2013) o processo utilizando extrato de plantas é considerado bem mais simples, envolve apenas a mistura do extrato aquoso com uma solução aquosa do sal de metal relevante à temperatura ambiente.

Os extratos de plantas podem atuar tanto como agentes redutores quanto agentes de estabilização no processo de síntese, influenciando positivamente as características das nanopartículas. Diversas pesquisas trazem a utilização de extratos aquosos de plantas (folhas, frutos ou sementes) para a síntese de nanopartículas metálicas. SADEGHI e GHOLAMHOSEINPOOR (2015) relatam o uso de extrato de folhas de *Ziziphora tenuior* como o agente de redução e estabilização na síntese de nanopartículas de prata. NAZERUDDIN *et al* (2014) trazem em seu estudo as propriedades antibacterianas das nanopartículas de prata sintetizadas utilizando extratos de sementes de coentro (*Coriandrum sativum*). Já WANG *et al* (2014) descrevem a síntese de nanopartículas de ferro por meio de extratos de folhas de chá verde e eucalipto, cujas nanopartículas podem ser usadas para remoção eficiente de nitrato.

Também há estudos sobre nanopartículas metálicas de cobre sintetizadas por meio de extratos de plantas. KUMAR *et al* (2015) afirmam a utilização de extrato de folhas e frutos de amora (*Rubus glaucus*) para a fabricação de nanopartículas de cobre, avaliando posteriormente sua atividade antioxidante. SANKAR *et al* (2014) relatam a síntese “verde” de nanopartículas de óxido de cobre mediante o uso de extrato de folhas de *Carica papaya*, verificando sua viabilidade para a degradação do corante comercial azul. Já GUNALAN *et al* (2012) estudaram a utilização de extrato de folhas de Aloe vera (*Aloe barbadensis Miller*) para biossíntese de nanopartículas de óxido de cobre, comprovando sua viabilidade como agente redutor. NAIKA *et al* (2015) utilizaram os extratos aquosos da planta ornamental *Gloriosa superba L.* para a síntese “verde” de nanopartículas de cobre, obtendo um material de significativa ação antibacteriana.

Como descrito, várias são as plantas utilizadas como agentes redutores no processo de síntese “verde” de nanopartículas metálicas, sejam de ferro, prata ou cobre. Segundo KHARISSOVA *et al* (2013) estudos também trazem a *Moringa oleifera* como um agente redutor de eficiência significativa neste processo, além de destacarem suas diversas propriedades medicinais.

### **3.7 *Moringa oleifera***

Considerada a espécie mais divulgada da família das Moringaceae, *Moringa oleifera* é uma árvore de pequeno porte originária da Índia e amplamente cultivada nos trópicos de todo o mundo. Esta planta arbórea com longas vagens verdes, Figura 4, sementes aladas, folhas grandes e flores brancas perfumadas, apresenta crescimento rápido sendo capaz de sobreviver em solos pobres e em longos períodos de seca (KARADI *et al.*, 2006).



**Figura 4:** *Moringa oleifera* (SOARES, 2013)

Conhecida mundialmente por suas propriedades medicinais, as várias partes da *Moringa oleifera* contém vários fitoquímicos, carotenoides, vitaminas, minerais, aminoácidos, esteróis, glicosídeos, alcalóides, flavonóides e fenólicos (ANAND *et al.*, 2015), onde, são estes constituintes, distribuídos em suas folhas, sementes, flores, frutos, cascas e raízes, os responsáveis pelas grandes potencialidades na área da medicina.

As folhas são boas fontes proteicas e delas tem-se obtidos compostos com atividade hipotensiva, hormônios promotores do crescimento e compostos com atividade hipocolesterolêmica. Também possuem atividade antioxidante e são ricas em polifenóis totais, quercetina, kaempferol e  $\beta$ caroteno. Já as raízes são consideradas estimulantes e diuréticas, e os médicos de onde a planta é originária prescrevem a raiz nas febres intermitentes, epilepsia, histeria, paralisia, reumatismo, hipertrofias do fígado e do baço. (SANTANA *et al.*, 2010)

RATHI *et al* (2006) também destacam em seu estudo as propriedades medicinais da *Moringa oleifera*, relatando o uso de seus extratos em medicamentos para tratamentos de cicatrização, inflamação, hipertensão, tumores e doenças oculares. No entanto, os extratos aquosos desta planta não se restringem apenas a aplicações em medicamentos, podendo também ser utilizados como agentes redutores naturais de nanopartículas metálicas.

Nanopartículas de ouro foram sintetizadas por meio de extratos aquosos das flores de *Moringa oleifera*, onde as nanopartículas produzidas apresentaram efeitos anticancerígenos (ANAND *et al.*, 2015). Também há relatos de síntese “verde” de nanopartículas de prata (MUBAYI *et al.*, 2012 e PRASSAD *et al.*, 2011) e zinco (ELUMALAI *et al.*, 2015)

utilizando extratos de folhas de moringa, sendo verificada atividade antimicrobiana e antibacteriana destas nanopartículas.

### **3.8 Técnicas de caracterização aplicadas par o carvão ativado impregnado com NPsCu**

As propriedades dos materiais porosos estão intimamente relacionadas com suas características texturais, estruturais, morfológicas e de composição química (LÁSZLÓ *et al.*, 2004). Assim, é de suma importância que os carvões ativados impregnados sejam caracterizados, a fim de verificar o quanto essas características foram alteradas após o processo de impregnação de nanopartículas de cobre pelo método de síntese “verde” utilizando extratos de folhas de *Moringa oleifera*.

#### **3.8.1 Caracterização Textural**

A avaliação das características texturais consiste na determinação da área específica, volume e distribuição de poros. De acordo com GUAN-SAJONZ *et al* (1997) os parâmetros da caracterização textural são normalmente obtidos a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor ou gás (geralmente o N<sub>2</sub> a 77 K).

##### **3.8.1.1 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio**

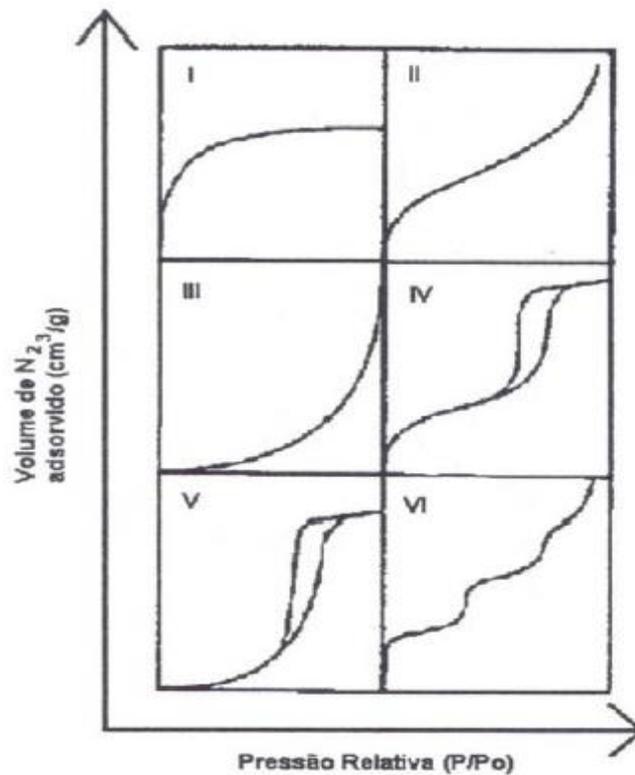
Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção se faz necessária, pois sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume, em condição padrão de temperatura e pressão, enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa  $P/P_0$ , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (GOMES, 2011).

Uma isoterma de adsorção pode ser obtida experimentalmente medindo a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a saturação ( $P/P_0 = 1$ ), onde todo o gás é condensado. Quando ocorre o processo inverso, obtém-se a isoterma de dessorção (REIS, 2013).

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas, porém todas são variações de seis tipos principais, sendo os cinco primeiros propostos por Brunauer, Emmet e Teller (classificação BET) (NUNES, 2009). A Tabela 2 e a Figura 5 apresentam, respectivamente, os tipos de poros e isotermas, segundo a classificação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*):

**Tabela 2:** Tipos de poros de acordo com o diâmetro médio ( $\phi_m$ )

<b>Tipo de Poro</b>	<b>Diâmetro (nm)</b>	<b>Características</b>
Microporos	$\phi_m < 2$	Contribuem para maior parte da área superficial e proporcionam alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$2 < \phi_m < 50$	Importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial específica para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	$\phi_m > 50$	Considerados sem importância para a adsorção, sua função é permitir que as moléculas do adsorvato passem rapidamente para os poros menores situados mais profundamente dentro da partícula do carvão ativado.



**Figura 5:** Tipos de Isotermas (GOMES, 2011)

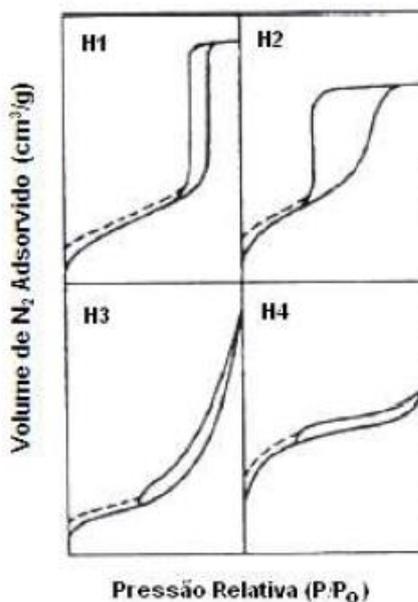
Segundo OSCIK (1982) a isoterma do Tipo I mostra um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um patamar. Essa isoterma é dada para sólidos microporosos tendo superfície externa relativamente pequena e é também obtida quando a adsorção forma apenas uma monocamada. Como o processo de adsorção coincide com o processo de dessorção, esta isoterma é considerada reversível.

A isoterma do Tipo II é indicativa do processo de adsorção em multicamadas, sugerindo a presença de adsorvente não poroso ou macroporoso. Já a isoterma do Tipo III é relativamente rara: a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas em sistemas contendo macro e mesoporos (NUNES, 2009).

Quanto às isotermas do Tipo IV e V, estas fornecem informações sobre a estrutura dos mesoporos através da histerese, que é a não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção. GOMES (2011) descreve que na isoterma Tipo IV a histerese está associada com o processo secundário de condensação capilar, que traz como resultado o preenchimento dos mesoporos em pressão relativa menor que 1 ( $P/P_o < 1$ ). Existem 4 tipos de histerese classificadas pela IUPAC, as quais estão relacionadas à forma do mesoporos envolvido (Figura 6), sendo estas: H1 representa mesoporos da forma cilíndrica; H2 está relacionada com mesoporos em formato de garrafa; H3 representam mesoporos em forma cônica ou de

cunha e; H4 não possui uma estrutura mesoporosa bem definida (AMGARTEN, 2006).

E por fim, a isoterma do Tipo VI representa a adsorção gradual da multicamada, estando associada à adsorção sobre superfícies não porosas uniformes (SING *et al.*, 1982).



**Figura 6:** Tipos de histereses (AMGARTEN, 2006)

### 3.8.1.2 Distribuição de tamanhos de poros

A distribuição de tamanho de poros é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, uma vez que está intimamente relacionado à área total do sólido. Vários métodos foram desenvolvidos a fim de se determinar a distribuição de poros de acordo com o seu tamanho, sendo um dos mais usados àquele que utiliza a adsorção física de gases (QUANTACHROME, 2002).

Segundo GOMES (2011) a maioria dos métodos são baseados na equação de Kelvin e relacionados ao modelo matemático BJH (Barrett, Joyner e Halenda), o qual é utilizado para o cálculo da distribuição de tamanho de mesoporos, podendo ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos.

O método DA (Dubinin-Astakhov) assume uma distribuição gaussiana e permite obter o volume de microporos a partir da região de baixas pressões relativas da isoterma de adsorção, ajustando bem os dados de distribuição heterogênea de microporos. Já o método HK (Horvath-Kawazoe) possibilita o cálculo da distribuição de microporos em regiões de

baixas pressões relativas da isoterma de adsorção, e é independentemente derivado da equação de Kelvin (QUANTACHROME, 2002).

### 3.8.1.3 Área superficial e volume de poros

A área superficial interna de adsorventes microporosos é frequentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros. Um dos meios mais comuns para estimar a área específica de um sólido baseia-se na determinação da quantidade de um adsorvato (geralmente gases) necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente (COUTINHO *et al.*, 2001). O método BET (Brunauer-Emmet-Teller) é o mais utilizado para determinação da área superficial específica de sólidos, empregando técnicas de adsorção física de nitrogênio na temperatura do seu ponto de ebulição, 77 K (QUANTACHROME, 2002).

Para a determinação do volume de microporos utiliza-se o método t. Já para o cálculo da área e volume de microporos na presença de mesoporos emprega-se o método t de Halsey, que envolve a medida do nitrogênio adsorvido pela amostra em diferentes valores de baixas pressões (QUANTACHROME, 2002).

## 3.8.2 Caracterização Morfológica

A morfologia dos materiais pode ser estudada com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, as quais permitem o acesso a detalhes das partículas presentes neste material.

### 3.8.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares, fornecendo imagens da estrutura e morfologia de adsorventes sólidos em resoluções espaciais que vão desde o nível micrométrico até escalas atômicas (WEITKAMP *et al.*, 2008)

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio mediante a aplicação de uma diferença de potencial, em um ambiente a vácuo. O feixe gerado passa por lentes

condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra, que posteriormente, o convertem em imagem (MENESES, 2007).

### 3.8.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) permite a análise das fases internas dos materiais de dimensões nanométricas, baseando-se na transmissão de um feixe de elétrons através da amostra a ser analisada. SILVA (2013) descreve que este feixe de elétrons é direcionado para a amostra por meio das lentes do condensador, onde os elétrons defletidos e não defletidos pela amostra são focados pela lente objetiva dando origem a uma imagem intermediária. Esta imagem, por sua vez, é ampliada pela lente magnética do projetor, sendo observada devido à existência de uma placa de metal revestida com uma camada fina de um pó fluorescente (detector), que quando bombardeada por elétrons é emitida na região do visível.

### 3.8.3 Caracterização estrutural/composicional

Uma caracterização estrutural desejável consiste na determinação da estrutura cristalina e composição química. A determinação da estrutura cristalina envolve a utilização de técnicas de difração, como a difração de raios-X. Já a composição química pode ser estudada por técnicas de análises de raios-X, como a espectroscopia de raios-X por energia dispersiva.

#### 3.8.3.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos que compõe um material, relacionado ao espalhamento coerente. O método consiste na incidência da radiação sobre um material e na detecção do feixe difratado (SILVA, 2013).

No difratômetro comum (método do pó) a detecção do feixe difratado é obtida segundo um arranjo geométrico conhecido por geometria Bragg-Brentano, que capacita a

obtenção do ângulo  $2\theta$ . As intensidades obtidas neste ângulo, representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl) para um arranjo cúbico de átomos (PADILHA, 2004).

### 3.8.3.2 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva

A espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS) é essencial no estudo da caracterização microscópica de materiais metálicos. De acordo com MORA *et al* (2010) o EDS permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, funcionando da seguinte maneira:

Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos, onde, ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado.

### 3.8.4 Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total

Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) é uma técnica analítica bem estabelecida para determinação de multi-elementos e suas concentrações em diversos tipos de amostras, especialmente em amostras líquidas e em pó (STRELI, 2006). Segundo MELO JUNIOR (2007) a análise por este método pode ter fins qualitativos ou quantitativos e se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra.

Segundo MARGUÍ *et al* (2010) TXRF é uma variação de energia dispersiva, onde o feixe de radiação primário atinge a amostra a um ângulo de incidência muito pequeno, minimizando a sua interação com o substrato. A radiação emitida é detectada perpendicularmente e bem próxima à amostra, maximizando o número de fótons coletados pelo detector. Para isso, a amostra, que deve ser líquida ou solubilizada, deve ser apresentada na forma de um filme depositado sobre um suporte muito limpo e opticamente plano, geralmente de quartzo.

### 3.8.5 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. NUNELL *et al* (2012) destaca que o  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  fornece informações sobre a natureza do adsorvente, sendo o conhecimento de sua carga superficial importante, pois permite prever as interações eletrostáticas entre eles (repulsão e atração), de forma que o valor do pH pode favorecer ou não o processo adsorptivo. Em soluções com pH abaixo do  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , o adsorvente apresentará predominância de carga superficial positiva e em pH acima, a carga superficial líquida será negativa. A adsorção das espécies metálicas presentes em solução na forma positiva será favorecida no pH em que espécies negativas predominem na superfície do adsorvente.

### 3.9 Conclusões da Revisão

Como descrito na presente revisão bibliográfica, a modificação da superfície do carvão ativado por impregnação de metais o torna mais propício para adsorção dos contaminantes da água. Carvões ativados impregnados com nanopartículas de ferro (VAUGHAN e REED, 2005), prata (MIYANAGA *et al.*, 2002) e cobre (WEI *et al.*, 2011; KHODADOUST *et al.*, 2014 e GHAEDI *et al.*, 2013) têm mostrado potencial funcionalidade para a remoção de poluentes, corantes, bactérias e metais pesados na água. Todavia, nestes estudos, as metodologias utilizadas para impregnação de nanopartículas metálicas, foram as tradicionais, como a de redução de íons com agentes redutores químicos, as quais requerem a utilização de equipamentos caros e substâncias tóxicas.

Uma alternativa viável que possibilita minimizar os impactos ambientais, bem como obter melhores rendimentos do processo de impregnação de partículas metálicas de metais na escala nanométrica é a utilização do método de síntese “verde”. Existem várias pesquisas voltadas para a síntese “verde” de nanopartículas metálicas utilizando diversos agentes redutores naturais (KHARISSOVA *et al.*, 2013) . No entanto, não há nenhum relato na literatura sobre o emprego deste método para a impregnação de nanopartículas metálicas em carvão ativado, bem como o uso de *Moringa oleifera* para a síntese de nanopartículas metálicas de cobre. Além disso, não foram encontrados trabalhos que estudassem a eficiência de carvão ativado impregnado com nanopartículas de cobre para remoção de nitrato da água. Dessa forma, o presente trabalho apresenta estes diferenciais, propondo o desenvolvimento de um processo de síntese "verde" para impregnação de nanopartículas de cobre em carvão ativado utilizando extratos de folhas de *Moringa oleifera* como agente redutor, a fim de

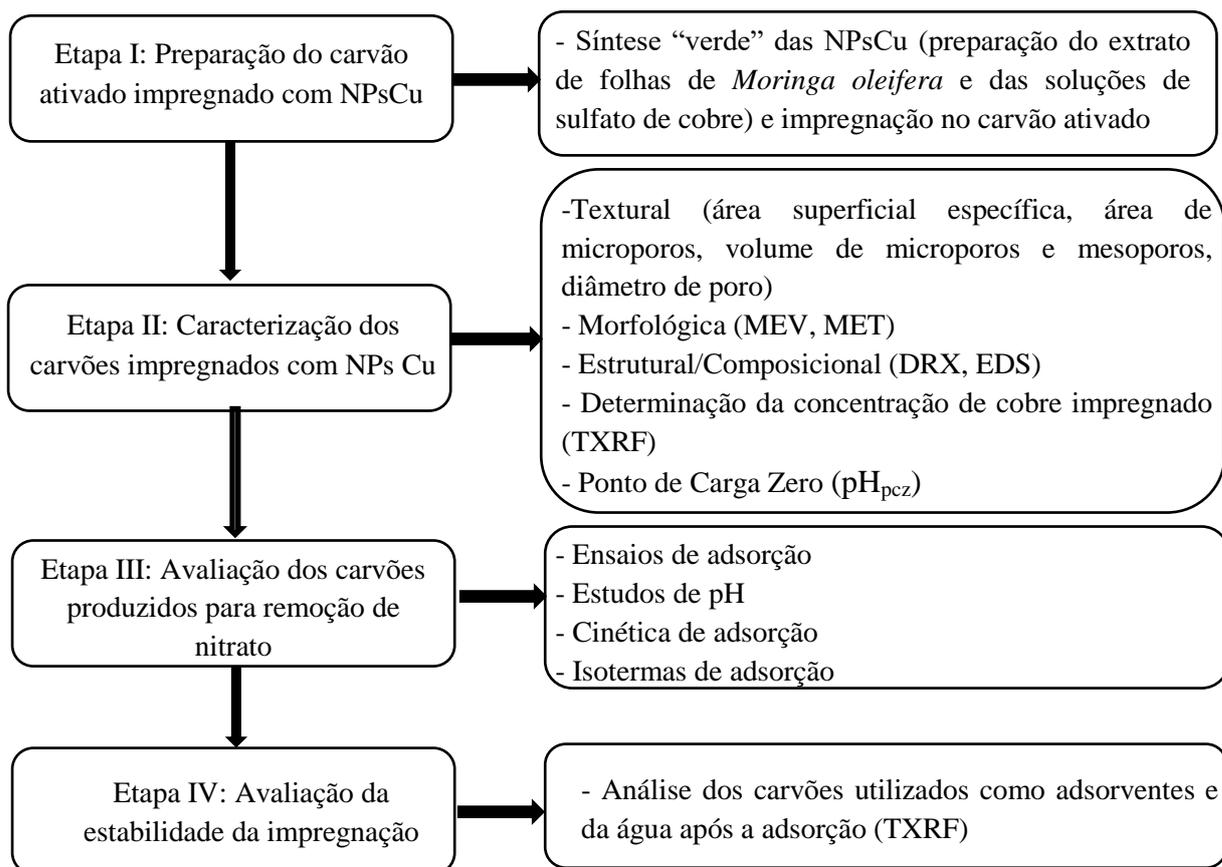
produzir um material que possa ser empregado como adsorvente para remoção de nitrato da água.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA), no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química, no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá – UEM e no Laboratório de Espectroscopia de Raios-X (LERX) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE campus Toledo.

A metodologia adotada para atingir os objetivos propostos deste trabalho foi dividida em etapas, as quais estão apresentadas na Figura 7:

Foram obtidos dados das isotermas de adsorção, distribuição de tamanho de poros (método DA), área superficial BET (método Brunauer-Emmet-Teller), área de microporos (método t), volume de microporos (método HK), volume de mesoporos (método BJH) e diâmetro de poros.



**Figura 7:** Etapas da metodologia utilizada no trabalho

#### 4.1 Preparo do Carvão Ativado Impregnado com NPsCu

Os materiais produzidos foram preparados a partir de carvão ativado granular de origem vegetal (casca de coco de dendê), cedido pela empresa PURIFIC DO BRASIL LTDA, localizada em Maringá-PR.

Para síntese e impregnação das nanopartículas de cobre em carvão ativado pelo método de síntese “verde” foi utilizada uma metodologia adaptada por WANG *et al* (2014). Extratos aquosos de folhas frescas de *Moringa oleifera* colhidas de uma árvore plantada junto a Universidade Estadual de Maringá-PR foram utilizados como agente redutor natural, sendo a preparação do mesmo realizada em uma concentração de 60 g/L, aquecido a 80° C durante 1h.

Foram empregadas concentrações de cobre a 0,5%, 1% e 1,5% relacionadas à massa de carvão ativado, sendo essas concentrações estabelecidas baseando-se no trabalho de ARAKAWA *et al* (2015), o qual relatou que 1% de metais em carvão ativado apresentam propriedades bactericidas suficientes para remoção/inativação de *E. coli* de água para consumo humano.

As quantidades necessárias de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  PA marca Anidrol), foram solubilizadas em água destilada e adicionadas ao carvão ativado (40 g), juntamente com o extrato de folhas de *Moringa oleifera* em proporção de 2:1 (v/v), isto é, 40 ml de extrato e 20 ml de solução de sulfato de cobre. Em seguida, os carvões foram levados para agitação em incubadora refrigerada (TE421 TECNAL) em temperatura ambiente, por 12, 24 e 36 horas a 160 rpm, sendo, posteriormente separados por filtração e secos em estufa (SXCR/42 STERILIFER) a 50°C.

Foram preparadas amostras para as três diferentes concentrações de cobre e tempos de contato, conforme Tabela 3. As concentrações são dadas em porcentagem mássica (%) de íon metálico-cobre em massa de carvão.

**Tabela 3:** Amostras de carvão ativado impregnado com NPsCu

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (%)</b>	<b>Tempo de Contato (h)</b>
1	1,5	36
2	1,0	36
3	0,5	36
4	1,5	24
5	1,0	24
6	0,5	24
7	1,5	12
8	1,0	12
9	0,5	12

## 4.2 Caracterização dos Carvões Impregnados com NPsCu

A caracterização foi realizada considerando as características texturais, morfológicas, estruturais e composicionais, conforme será detalhadamente explicado nos tópicos a seguir.

### 4.2.1 Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio

A caracterização textural do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com nanopartículas de cobre foi realizada em um sistema de sorção de gases Quantachrome, pela adsorção/dessorção de nitrogênio ( $N_2$ ) a 77K, seguindo a técnica básica recomendada pela IUPAC para a caracterização da estrutura porosa de adsorventes (GAUDEN *et al.*, 2006).

Foram obtidos dados das isotermas de adsorção, distribuição de tamanho de poros (método DA), área superficial BET (método Brunauer-Emmet-Teller), área de microporos (método t), volume de microporos (método HK), volume de mesoporos (método BJH) e diâmetro de poros (QUANTACHROME, 2002).

## 4.2.2 Caracterização Morfológica

A morfologia dos materiais foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET).

### 4.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os carvões foram depositados sobre porta amostra metálicos e recobertos com uma fina camada de ouro. Foram obtidas micrografias da superfície das amostras com ampliação de 1000 vezes e área de 10  $\mu\text{m}$ , operando a 10kV, em um microscópio SHIMADZU SS-550 SUPERSCAN.

### 4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras do carvão ativado puro e impregnadas com maior tempo de contato foram selecionadas para a obtenção de micrografias obtidas por MET. Estas foram depositadas em grades de Cu (200 mesh) recobertas com filme fino de carbono puro (CF200-Cu, EMS), sendo as imagens obtidas por microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1400 com voltagem de aceleração de 120kV.

## 4.2.3 Caracterização estrutural/composicional

A fim de identificar a estrutura e composição elementar dos carvões, tanto puro quanto impregnado, foram realizadas análises de Difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva – EDS.

### 4.2.3.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro SHIMADZU D6000 com radiação Cu-K $\alpha$  com  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 1s. Para a análise dos resultados foi empregada a base de dados do software MDI JADE 5.

O tamanho das nanopartículas de cobre foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 7), sendo utilizados os picos de difração mais intensos de cobre encontrados nos carvões impregnados:

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (7)$$

em que  $D$  é o diâmetro médio das partículas,  $K$  constante que depende da forma das partículas, sendo considerado 0,89,  $\lambda$  comprimento de onda da radiação eletromagnética,  $\theta$  o ângulo de difração e  $\beta$  largura na metade da altura do pico de difração (NAIKA *et al.*, 2015 e e GHAEDI *et al.*, 2013).

#### 4.2.3.2 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva – EDS

Por meio dos espectros de raios-X (EDS) realizados pelo equipamento SHIMADZU SS-550 SUPERSCAN foram determinadas as composições elementares das amostras.

#### 4.2.4 Determinação da concentração de cobre impregnado no carvão

As concentrações elementares de cobre foram determinadas pela técnica de Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) utilizando o equipamento BRUKER S2 PICOFOX.

As amostras de carvões foram secas a 100° C, sendo, posteriormente moídas e homogeneizadas em solução Triton TM X-100 e solução padrão de Gálio, sendo dispostas em discos refletoras de quartzo. Os refletoras foram irradiados por um feixe de Molibdênio com energia de 20 keV durante 500 segundos, sendo os raios-X característicos, emitidos pela amostra, coletados em um detector semicondutor. O número de contagens de raios X foi então convertido em concentração elementar pelo programa S2PICOFOX, relacionando-se a sensibilidade e a intensidade relativa de cada elemento, bem como a concentração do padrão interno presente na amostra.

Com os valores obtidos das concentrações reais de cobre foi calculada a eficiência de impregnação ( $\eta$ ) utilizando a Equação 8:

$$\eta = \frac{\%Cu_{real}}{\%Cu_{teórica}} \cdot 100 \quad (8)$$

#### 4.2.5 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH<sub>pcz</sub>)

Para a determinação do ponto de carga zero (PCZ) foi utilizada a metodologia descrita por REGALBUTO e ROBLES (2004) denominada “experimento dos 11 pontos”. O procedimento consistiu em fazer a mistura de 50 mg de cada carvão em 50 mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial, variando de 1 até 12, ajustados com soluções de HCl e NaOH (GUILARDUCI *et al.*, 2006). Em seguida, as misturas foram levadas para agitação mecânica orbital (TE421 TECNAL) a 180 rpm, em temperatura ambiente por 24 horas. Após as 24 h foi medido o pH da mistura, onde os resultados são expressos por meio do gráfico de pH final versus pH inicial (MIMURA *et al.*, 2010).

### 4.3 Avaliação dos carvões produzidos quanto á remoção de nitrato

#### 4.3.1 Ensaios de Adsorção

Para avaliar a eficiência dos carvões preparados para remoção de nitrato da água foram realizados ensaios de adsorção em batelada com as amostras impregnadas e com o carvão ativado puro, conforme metodologia descrita por ÖZTÜRK e BEKTAS (2004).

Uma quantidade fixa de cada carvão (0,5 g) foi adicionada em frascos de 100 mL contendo 50 mL de solução preparada com água deionizada em uma concentração inicial de 100 mg/L de nitrato de sódio (NaNO<sub>3</sub> PA marca Anidrol). O pH foi devidamente ajustado, conforme descrito no item 4.3.2. Os frascos foram agitados a 140 rpm em incubadora refrigerada a 25° C por 24 horas (TE421 TECNAL). Em seguida, uma alíquota do sobrenadante de cada amostra foi retirada e determinou-se as concentrações de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por espectrofotometria UV (UV-VIS HACH DR 5000) medidas na região de comprimento de onda de 205 nm (IAL, 2004), utilizando-se uma curva padrão com R<sup>2</sup>=0,99. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e a porcentagem de nitrato adsorvido (Re%) foi calculada pela Equação 9:

$$\text{Re \%} = \frac{C_o - C_e}{C_e} \cdot 100 \quad (9)$$

onde  $C_o$  é a concentração inicial de nitrato (mg/L) e  $C_e$  a concentração de equilíbrio da solução (mg/L).

### 4.3.2 Avaliação da Influência do pH na adsorção

A fim de investigar o efeito do pH sobre a adsorção de nitrato, as soluções de  $\text{NaNO}_3$  foram ajustadas para diferentes valores de pH (2, 5,5 e 10) utilizando HCl e NaOH. Após a adsorção, realizada de acordo com as condições descritas no item anterior, foi determinado o valor de pH que proporcionou a máxima remoção de  $\text{NO}_3^-$ .

### 4.3.3 Cinética de Adsorção

Para a realização dos estudos cinéticos foi empregada as mesmas condições dos ensaios de adsorção descritas anteriormente, exceto o pH, que foi fixado no valor em que se obteve maior remoção de nitrato. Os adsorventes utilizados foram o carvão ativado puro e dois carvões impregnados com NPsCu, os quais foram selecionados por apresentar melhor eficiência nos testes de adsorção.

As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados (5 a 180 min), sendo, em seguida, as concentrações de nitrato analisadas. A quantidade de nitrato adsorvido em equilíbrio,  $q_e$ , foi determinada pela Equação 10:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (10)$$

onde  $C_o$  é a concentração inicial de nitrato (mg/L),  $C_e$  a concentração de equilíbrio da solução (mg/L),  $V$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa seca do adsorvente (g) .

Os dados experimentais foram avaliados quanto ao ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 11) e pseudo-segunda ordem (Equação 12):

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (11)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + (k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (12)$$

em que  $q_t$  é a quantidade de nitrato adsorvido no tempo  $t$  (mg/g),  $q_e$  a quantidade de nitrato adsorvido em equilíbrio,  $k_1$  a constante de velocidade de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (L/min) e  $k_2$  a constante de velocidade de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem (g/min.mg) (LAGERGREN, 1898 e HO e MCKAY, 1999).

#### 4.3.4 Isotermas de Adsorção

Experimentos para obtenção das isotermas de adsorção foram realizados variando a concentração de nitrato entre 10 a 200 mg/L (DEMIRAL e GÜNDÜZOGLU, 2010) na temperatura de 25°C, mantendo as demais condições dos testes cinéticos, inclusive as amostras dos carvões selecionados como adsorventes. Após atingir o tempo de equilíbrio, as concentrações de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foram mensuradas.

Aos dados experimentais de equilíbrio foram ajustadas isotermas de Langmuir (Equação 13) e Freundlich (Equação 14):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)} \quad (13)$$

$$q_e = k \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

sendo  $q_e$  é quantidade de nitrato adsorvido (mg/g),  $C_e$  a concentração de equilíbrio (mg/L),  $q_{m\acute{a}x}$  a capacidade de adsorção de superfície do adsorvente (mg/g),  $b$  a constante de Langmuir de afinidade de adsorção de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (L/mg),  $k$  e  $n$  constantes de Freundlich, que indicam, respectivamente, a capacidade de adsorção (L/g) e a intensidade de adsorção (LANGMUIR, 1918 e FREUNDLICH, 1906).

Os parâmetros da isoterma de Langmuir foram utilizados para prever a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente por meio do fator de separação ou parâmetro adimensional de equilíbrio  $R_L$ , o qual foi calculado pela seguinte equação:

$$R_L = \frac{1}{(1 + b \cdot C_o)} \quad (15)$$

em que  $b$  é a constante de Langmuir de afinidade de adsorção (L/mg) e  $C_o$  é a concentração inicial do adsorvato (mg/L).

#### 4.4 Avaliação da estabilidade da impregnação

Para avaliar a estabilidade da impregnação das NPsCu no carvão ativado após o processo de adsorção, foram realizadas análises de TXRF nos carvões impregnados e na solução aquosa, a fim de verificar se houve diminuição da concentração de cobre nos carvões e liberação deste metal na solução (WEI *et al.*, 2011)

Os ensaios de adsorção foram realizados sob as mesmas condições dos testes de isoterma, exceto que a concentração da solução  $\text{NaNO}_3$  foi mantida em 100 mg/L. Os adsorventes testados foram os carvões com 1,5% de cobre com tempo de contato de 36 horas e 1,0% de cobre com tempo de contato de 24 horas. Decorrido o tempo de equilíbrio, as amostras foram filtradas, sendo o carvão levado para secagem a 100° C e a solução aquosa armazenada e refrigerada. Em seguida, os carvões e as soluções foram encaminhados para as análises de TXRF, cujo método é o mesmo descrito no item 4.2.4, diferindo-se apenas no preparo das amostras líquidas, a qual é misturada somente com solução padrão de Gálio.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das caracterizações e as avaliações quanto à remoção de nitrato e estabilidade da impregnação são apresentados a seguir.

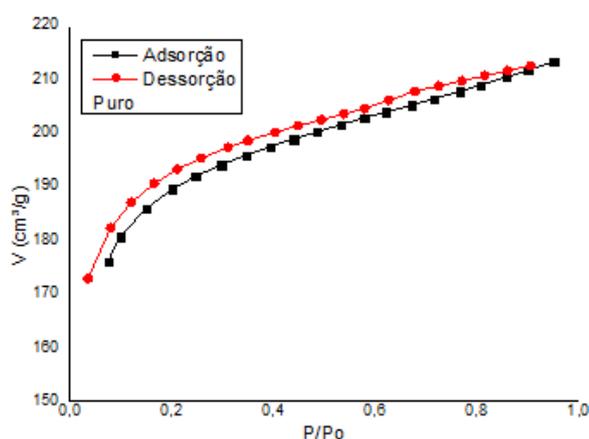
### 5.1 Caracterização textural por adsorção/dessorção de nitrogênio

#### 5.1.1 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio de todas as amostras estão descritas pelas curvas do volume de gás nitrogênio adsorvido ou desorvido ( $V$ ) em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ).

Para o carvão ativado puro, a isoterma obtida (Figura 8) possui forma semelhante e predominante à do tipo I, mas também apresenta características da isoterma tipo IV, indicando, assim, a presença de microporos e mesoporos no material.

A histerese verificada é de tipo IV, associada à adsorção em monocamada-multicamada seguida por condensação capilar em mesoporos. Estes resultados também foram descritos por NUNELL *et al* (2015) para carvões ativados de origem vegetal.

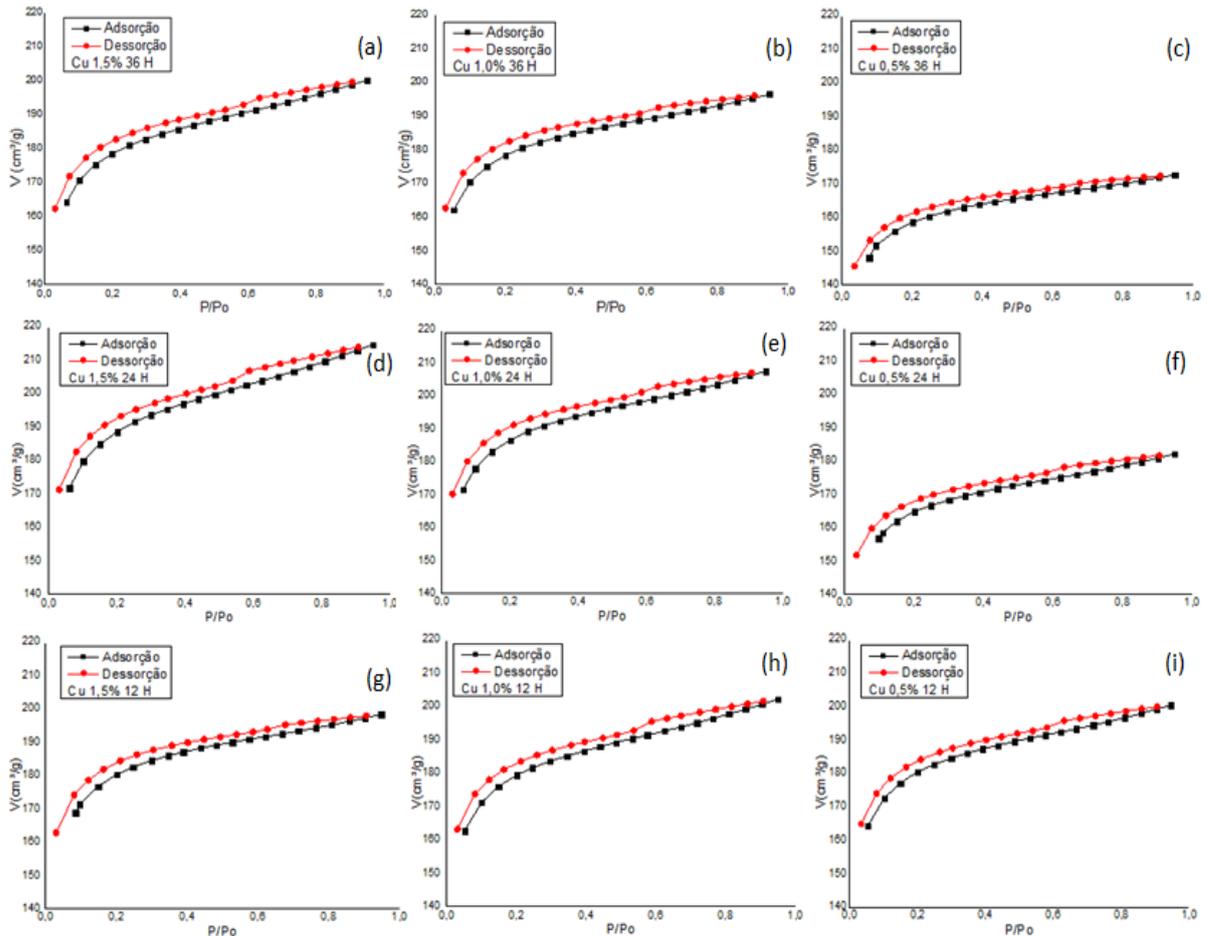


**Figura 8:** Isoterma de adsorção e dessorção da amostra de carvão ativado puro

As isotermas das amostras impregnadas com nanopartículas de cobre, Figura 9, também possuem forma semelhante a do tipo I e características do tipo IV. No entanto, as mesmas apresentam uma quantidade menor de nitrogênio adsorvido com pressões mais

elevadas do que a isoterma do carvão ativado puro, o que aponta uma maior contribuição de microporos nas amostras após a impregnação. RAO *et al* (2010) confirma o resultado encontrado, afirmando que o responsável pela diminuição da adsorção de nitrogênio dos carvões impregnados é o CuO (óxido de cobre) formado após processo de impregnação.

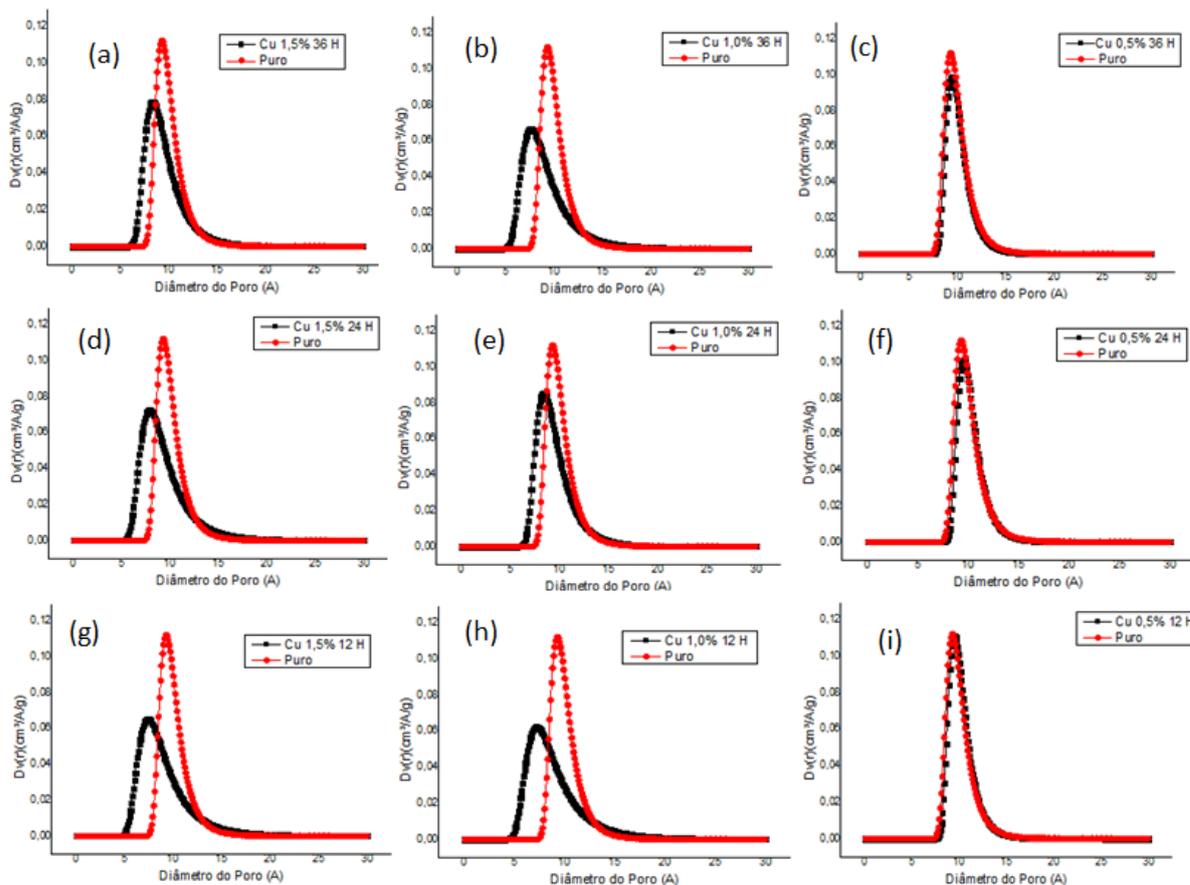
A histerese manteve o mesmo tipo daquela encontrada para o carvão ativado puro, isto é, tipo IV.



**Figura 9:** Isotermas de adsorção e dessorção das amostras de carvão impregnados com NPsCu

### 5.1.2 Distribuição de tamanhos de poros

As curvas de distribuição de tamanho de poros pelo método DA das amostras impregnadas com nanopartículas de cobre estão apresentadas na Figura 10, sendo todas comparadas com a curva do carvão ativado puro.



**Figura 10:** Distribuição de tamanho de poros DA para amostras impregnadas com nanopartículas de cobre em comparação como carvão ativado puro

Pela distribuição de tamanho de poros observa-se que a grande maioria dos poros, tanto do carvão ativado puro quanto dos carvões impregnados, possui tamanho inferior a  $20 \text{ \AA}$ , confirmando a predominância de microporos na superfície dos mesmos.

Quando comparadas as curvas do carvão ativado puro com a das amostras impregnadas, verifica-se que os carvões impregnados com maiores concentrações de cobre, 1,0% e 1,5%, possuem curvas diferentes a do carvão puro, apresentando uma diminuição no volume de poros. DEMIRAL e GÜNDÜZOGLU (2010) obteve resultado semelhante, tendo um menor volume de poros com o aumento da razão de impregnação de cloreto de zinco no carvão ativado. Já os carvões impregnados com 0,5% apresentaram curvas praticamente idênticas ao do carvão puro, indicando que esta concentração de cobre não é suficiente para ocasionar maiores alterações no carvão ativado.

### 5.1.3 Área superficial específica, volume e diâmetro de poros

Os parâmetros da caracterização textural do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com nanopartículas de cobre estão apresentados na Tabela 4. Os parâmetros analisados foram área superficial específica BET, área de microporos (método t), volume de microporos (método HK), volume de mesoporos (método BJH) e diâmetro de poros.

**Tabela 4:** Parâmetros da caracterização textural do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com NPsCu

Amostra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{Micro}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{Micro}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{Meso}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (Å)
Puro	669,3	406,9	0,1822	0,0312	10,40
Cu 1,5% 36 h	636,7	375,7	0,1663	0,0304	10,20
Cu 1,0% 36 h	640,3	375,4	0,1647	0,0209	9,79
Cu 0,5% 36 h	559,4	348,8	0,1566	0,0179	10,27
Cu 1,5% 24 h	644,1	393,6	0,1818	0,0302	10,32
Cu 1,0% 24 h	667,1	398,3	0,1759	0,0282	10,04
Cu 0,5% 24 h	573,8	369,6	0,1683	0,0236	10,33
Cu 1,5% 12 h	647,0	383,3	0,1783	0,0277	9,73
Cu 1,0% 12 h	644,5	379,8	0,1664	0,0304	9,64
Cu 0,5% 12 h	634,5	387,3	0,1741	0,0227	10,31

$S_{BET}$ : Área superficial específica BET

$S_{micro}$ : Área de microporos

$V_{micro}$ : Volume de microporos

$V_{meso}$ : Volume de mesoporos

$D_p$ : Diâmetro de poro

Verifica-se que tanto o carvão puro quanto os impregnados apresentam elevada área superficial, evidenciando suas potencialidades como adsorventes. As amostras impregnadas com 0,5%, 1,0% e 1,5% de cobre, nos três tempos de contato, sofreram reduções em todos os parâmetros analisados, podendo esta diminuição estar relacionada ao bloqueio dos poros pelas nanopartículas de cobre formadas após o processo de impregnação (TAN *et al.*, 2010; DAREZERESHKI *et al.*, 2013; CHO *et al.*, 2011).

## 5.2 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica dos materiais produzidos bem como do carvão ativado puro estão descritos a seguir.

### 5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície de todas as amostras avaliadas por micrografias de MEV são apresentadas na Figura 11. Analisando as imagens, verifica-se que a estrutura da superfície do carvão ativado, tanto do puro quanto das amostras impregnadas, é muito porosa, justificando o elevado valor de área superficial determinado por BET.

Mesmo sendo muito semelhantes, nota-se que, as amostras impregnadas apresentam pequenas partículas depositadas sobre a matriz do carvão, possivelmente devido à presença de nanopartículas de cobre provenientes do processo de impregnação pelo método de síntese “verde”. PARK *et al* (2015) destacou que as superfícies do carvão visualizadas por MEV não exibem diferenças significativas entre as amostras do puro com os impregnados, porque acredita-se que a maior parte do metal impregnado esteja no interior dos poros.

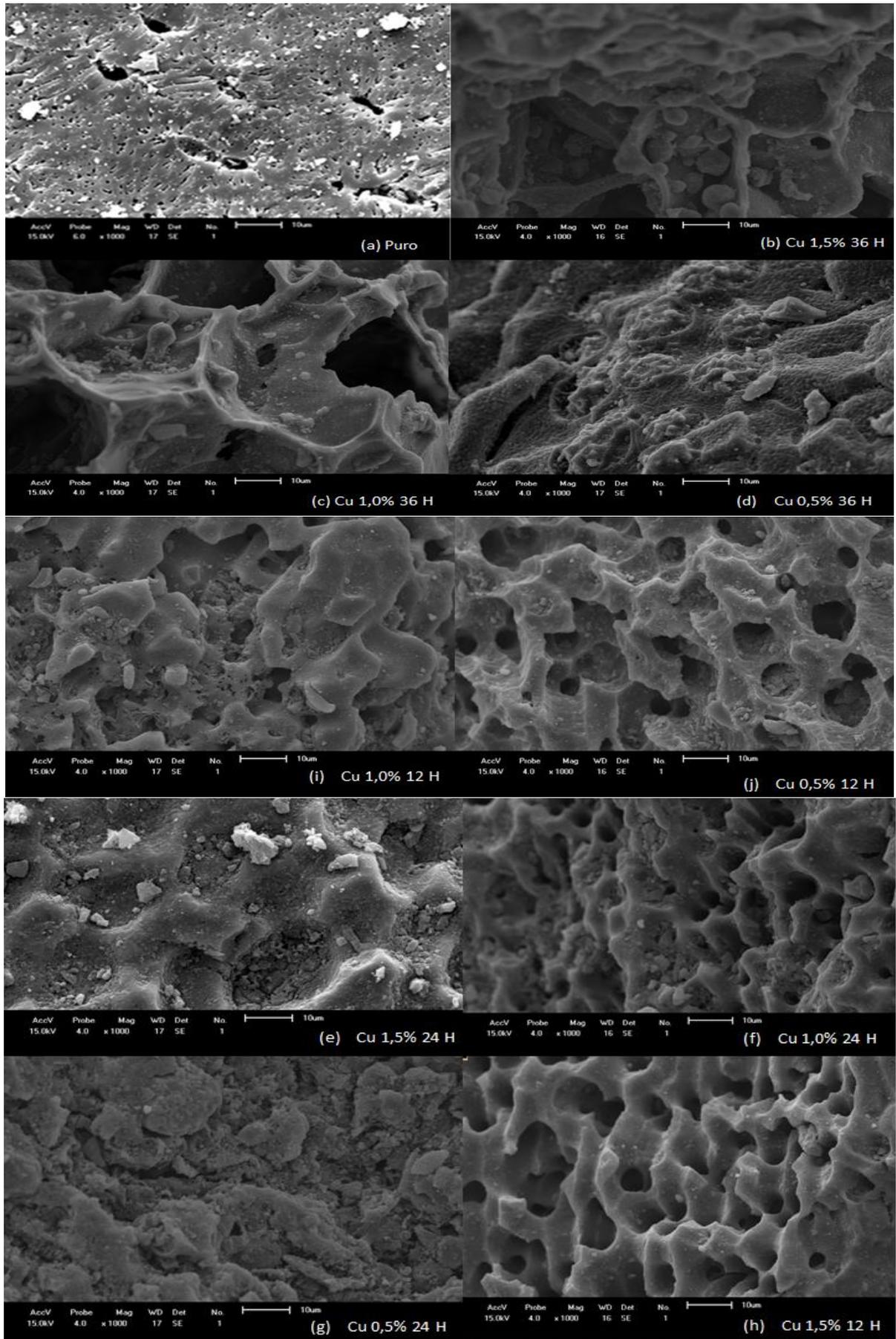
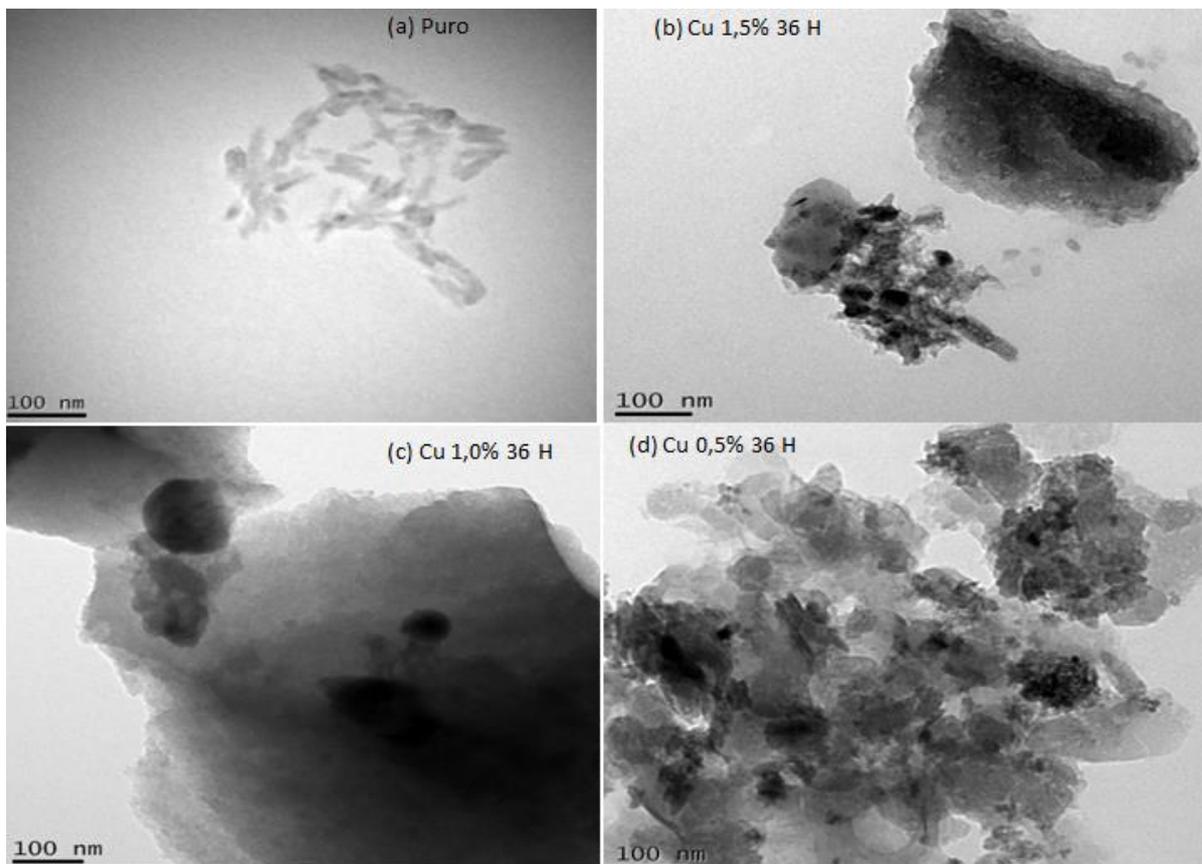


Figura 11: Micrografias obtida por MEV do carvão ativado puro e impregnados com NPs Cu

### 5.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nas morfologias avaliadas por imagens MET do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com 0,5%, 1,0% e 1,5% de cobre com 36 horas de tempo de contato, apresentadas na Figura 12, observam-se que nas amostras impregnadas a matriz carbonácea de coloração acinzentada característica do carvão ativado puro, apresenta partículas e aglomerados de partículas de coloração mais escura, características de partículas metálicas. Também é possível verificar que as partículas apresentam tamanho inferior a 100 nm, como pode ser observado comparando com a barra de escala do equipamento, indicando que o método da redução utilizando extrato de *Moringa oleifera* é eficiente na obtenção de nanopartículas de cobre. TAN *et al* (2010) obteve resultado semelhante ao avaliar a morfologia de carvão ativado suportado com íons de cobre.



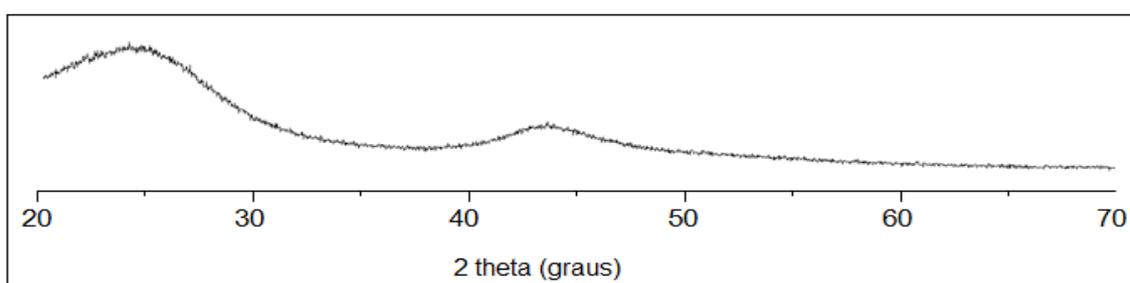
**Figura 12:** Micrografias obtidas por MET das amostras de carvão ativado puro e impregnadas com 0,5%, 1% e 1,5% de Cu

### 5.3 Caracterização estrutural/composicional

Os resultados da caracterização estrutural/composicional das amostras impregnadas com nanopartículas de cobre e do carvão ativado puro estão representados pelos difratogramas de raios-X e dos espectros de raios-X por energia dispersiva.

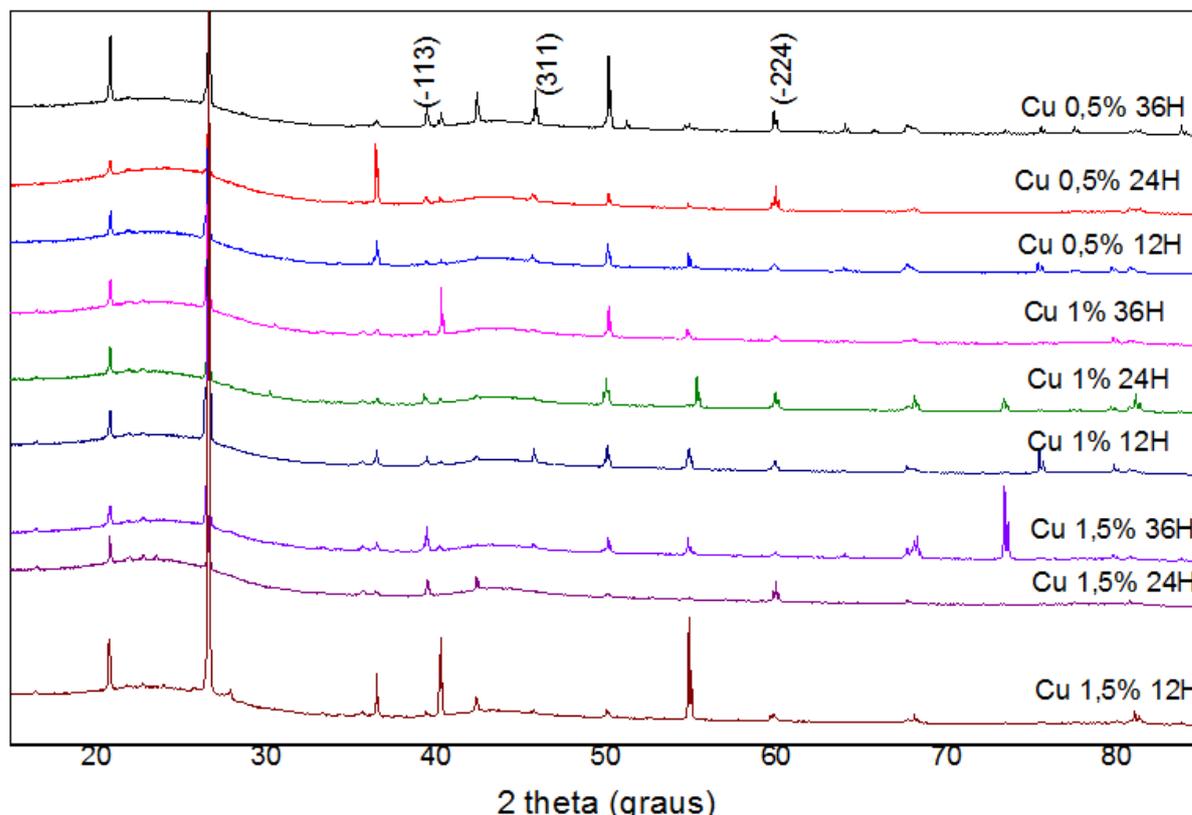
#### 5.3.1 Análise Estrutural

A caracterização estrutural do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com nanopartículas de cobre, determinadas por difratogramas de raios-X, são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 13 e 14. O tamanho médio das NPsCu estimado pela equação de Scherrer e os picos encontrados nos ângulos de  $2\theta$  referentes ao plano de difração (hkl) estão apresentados na Tabela 5.



**Figura 13:** Difratograma de raios-x do carvão ativado puro

O difratograma de raios-x do carvão ativado puro (Figura 13) apresenta perfil característico de material amorfo, como era de se esperar de um carvão de origem vegetal derivado de biomassa. Já nas amostras impregnadas (Figura 14) encontram-se picos cristalinos, indicando que a impregnação com NPsCu alterou a estrutura basal do carvão ativado puro.



**Figura 14:** Difratoogramas de raios-x das amostras impregnadas com NPs Cu. Os picos marcados são referentes a planos cristalinos de óxido de cobre

Analisando os difratogramas utilizando o banco de dados do software MDI Jade 5, verifica-se picos relacionados a compostos de cobre com valores em  $2\theta$  de  $38,78^\circ$ ,  $45,10^\circ$  e  $61,3^\circ$  que correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos para óxido de cobre (CuO) (-113), (311) e (-224). GUNALAN *et al* (2012) confirma a formação de nanopartículas de óxido de cobre, a qual pode estar relacionada aos flavonoides, proteínas e outros grupos funcionais presentes no extrato da planta utilizado na síntese “verde”. Os presentes resultados experimentais estão de acordo com os padrões de difração de nanopartículas de CuO relatados por RAO *et al* (2010), GUNALAN *et al* (2012) e NAIKA *et al* (2015).

O tamanho médio estimado das NPsCu, conforme a Tabela 5, está entre 6 a 61 nm, não havendo uma relação linear entre a concentração de cobre e o tamanho das nanopartículas, indicando que possivelmente o extrato de folhas de *Moringa oleifera* age como agente protetor, além de redutor, limitando o crescimento das partículas. Valores semelhantes foram registrados por NAIKA *et al* (2015), que obtiveram nanopartículas de CuO de 8 a 17 nm utilizando extratos de *Gloriosa superba L.*, GUNALAN *et al* (2012), que relataram a formação de nanopartículas de CuO com tamanho de 15 a 30 nm a partir da

síntese com extratos de *Aloe vera* e, KUMAR *et al* (2015), que encontraram nanopartículas de CuO usando extratos de ameixa com tamanho entre 43 a 53 nm.

**Tabela 5:** Tamanho médio estimado pela equação de Scherrer das NPsCu das amostras impregnadas com picos encontrados nos ângulos de  $2\theta$  e seus respectivos planos de difração hkl

	Óxido de cobre – CuO (nm)		
	$2\theta = 38,78$ h k l = -113	$2\theta = 45,10$ h k l = 311	$2\theta = 61,3$ h k l = -224
Cu 1,5% 36 h	11,4	9,0	58,2
Cu 1,0% 36 h	60,5	17,2	17,8
Cu% 0,5 36 h	61,2	6,3	16,4
Cu 1,5% 24 h	58,3	12,6	8,1
Cu 1,0% 24 h	36,3	24,1	25,8
Cu 0,5% 24 h	45,8	9,8	30,0
Cu 1,5% 12 h	34,6	10,5	53,1
Cu 1,0% 12 h	26,5	12,2	42,9
Cu% 0,5 12 h	39,3	41,1	29,6

### 5.3.2 Composição Elementar

Os espectros de EDS do carvão ativado puro e das amostras impregnadas estão apresentados na Figura 15.

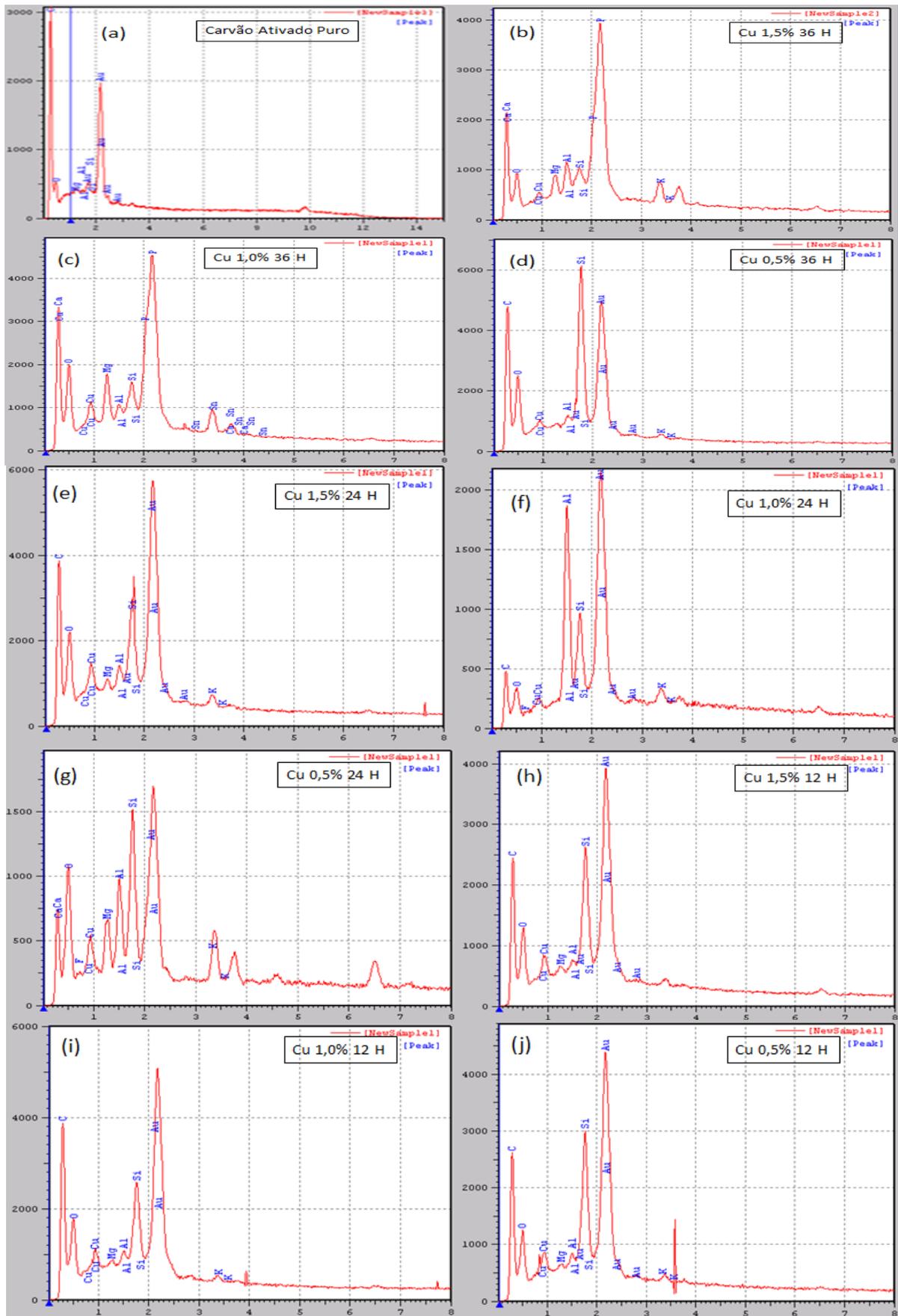


Figura 15: Espectros EDS das amostras de carvão ativado puro e impregnados com NPs<sub>Cu</sub>

Por meio dos espectros de EDS, pode-se observar a composição elementar do carvão ativado puro, com a presença de picos de ouro (devido ao recobrimento efetuado na amostra para realização da análise), carbono, oxigênio e alguns metais como Al, Mg e Si, encontrados em biomassa, uma vez que o carvão ativado utilizado é de origem vegetal (casca de coco de dendê). Já nas amostras impregnadas, além dos elementos encontrados no carvão ativado puro, verifica-se picos de P, K, Ca e Cu, sendo a presença de cobre o indicativo que houve a impregnação deste metal no carvão após a síntese “verde” utilizando extratos de *Moringa oleifera*. Já os picos de P, K e Ca também foram encontrados por ELUMALAI *et al* (2015) na síntese “verde” de nanopartículas de zinco utilizando extratos de *Moringa oleifera*, onde, segundo ele, os mesmos são decorrentes da emissão de raios-X a partir de macromoléculas, tais como compostos fenólicos presentes no agente redutor.

#### 5.4 Determinação da concentração de cobre impregnado

A concentração de cobre presente no carvão ativado puro e nas amostras impregnadas avaliadas por fluorescência de raios-x por reflexão total (TXRF), bem como a eficiência de impregnação das NPsCu, estão descritas na Tabela 6.

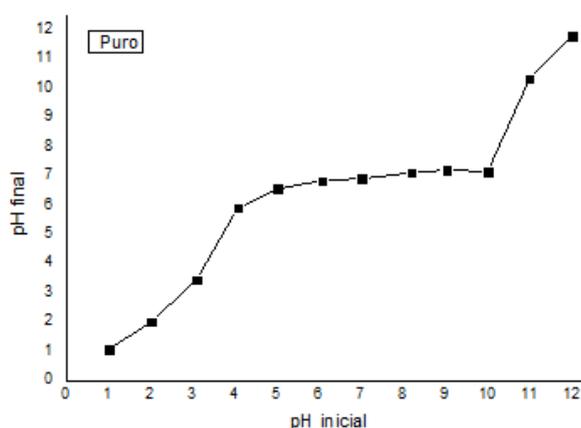
**Tabela 6:** Concentração de cobre do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com NPsCu

Amostra	Concentração Cu (%)	Eficiência (%)
Puro	0,00	-
Cu 1,5% 36 h	1,10	73
Cu 1,0% 36 h	0,75	75
Cu 0,5% 36 h	0,45	90
Cu 1,5% 24 h	1,03	69
Cu 1,0% 24 h	0,77	77
Cu 0,5% 24 h	0,28	56
Cu 1,5% 12 h	0,76	51
Cu 1,0% 12 h	0,62	62
Cu 0,5% 12 h	0,50	100

Analisando os resultados, verifica-se que todas as amostras produzidas possuem concentrações de cobre próximas as das porcentagens iniciais utilizadas (1,5%, 1,0% e 0,5%), confirmando que o processo de impregnação de nanopartículas de cobre pelo método de “síntese” verde utilizando extratos de folhas de *Moringa oleifera* foi eficiente.

### 5.5 Determinação do Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Os gráficos do pH inicial versus o pH final obtidos a partir dos experimentos para determinação do ponto de carga zero do carvão ativado puro e das amostras impregnadas com nanopartículas de cobre estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 16 e 17.



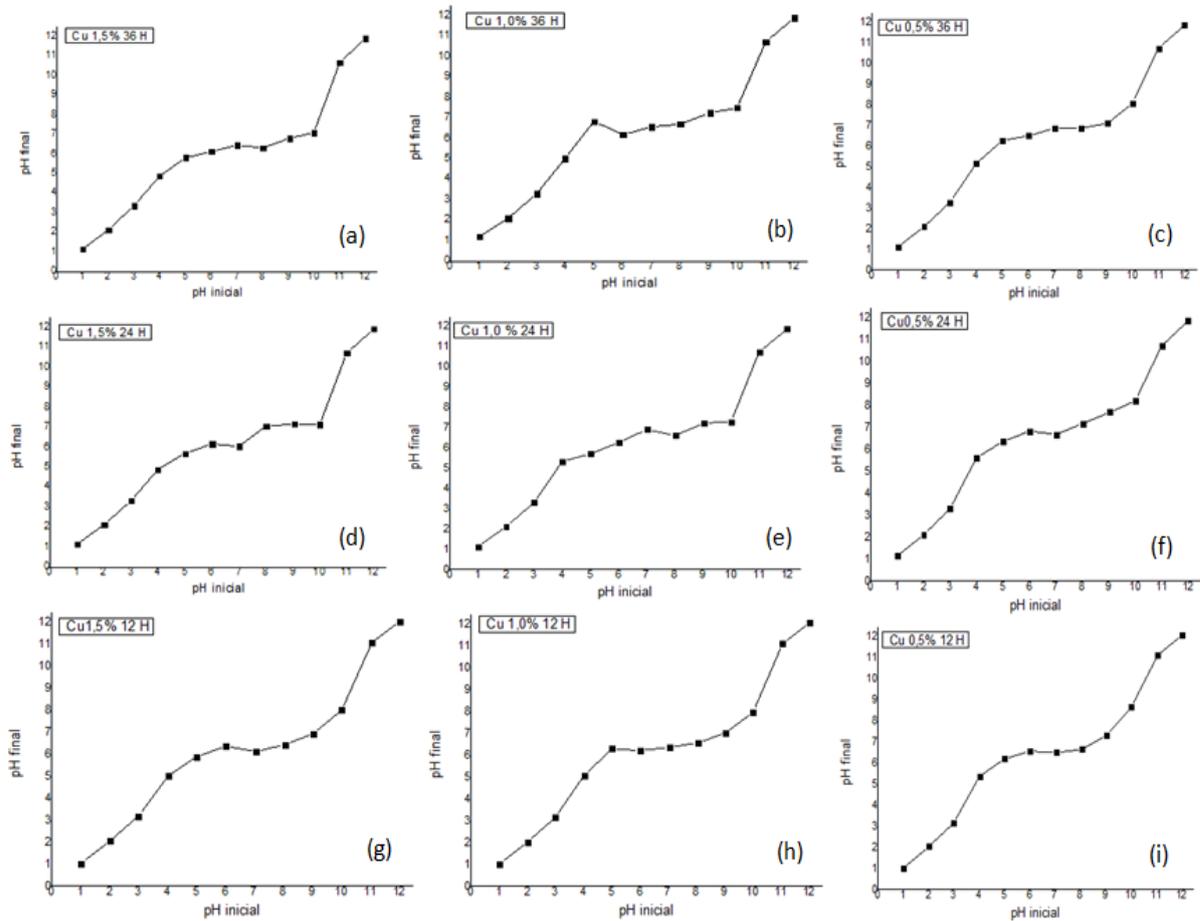
**Figura 16:** Ponto de carga zero do carvão ativado puro

Como pode ser observado, o ponto de carga zero encontrado para o carvão ativado puro, Figura 16, está na região de pH 7,0, caracterizando, assim, o efeito tampão da superfície neste valor. Resultados semelhantes foram descritos por GUILARDUCI *et al* (2006) e NUNELL *et al* (2012), o qual obtiveram, respectivamente,  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  para carvão ativado no valor de  $6,5 \pm 0,5$  e 6,8.

Para os carvões impregnados, Figura 17, verifica-se que as amostras com menor concentração de cobre (0,5%) manteve o mesmo  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do carvão ativado puro, isto é, pH 7,0. Já para as demais amostras, com concentrações de 1,0% e 1,5% de cobre, o ponto de carga zero encontrado está na região de pH 6,0.

É importante salientar que o conhecimento da carga superficial dos carvões utilizados como adsorventes são importantes, uma vez que em soluções com pH abaixo do ponto de carga zero a superfície do carvão ativado é protonada, favorecendo a adsorção de compostos

com carga negativa, e conseqüentemente é desprotonada em pH acima, favorecendo o comportamento oposto (VIEIRA *et al.*, 2010).



**Figura 17:** Ponto de Carga Zero das amostras de carvão impregnadas

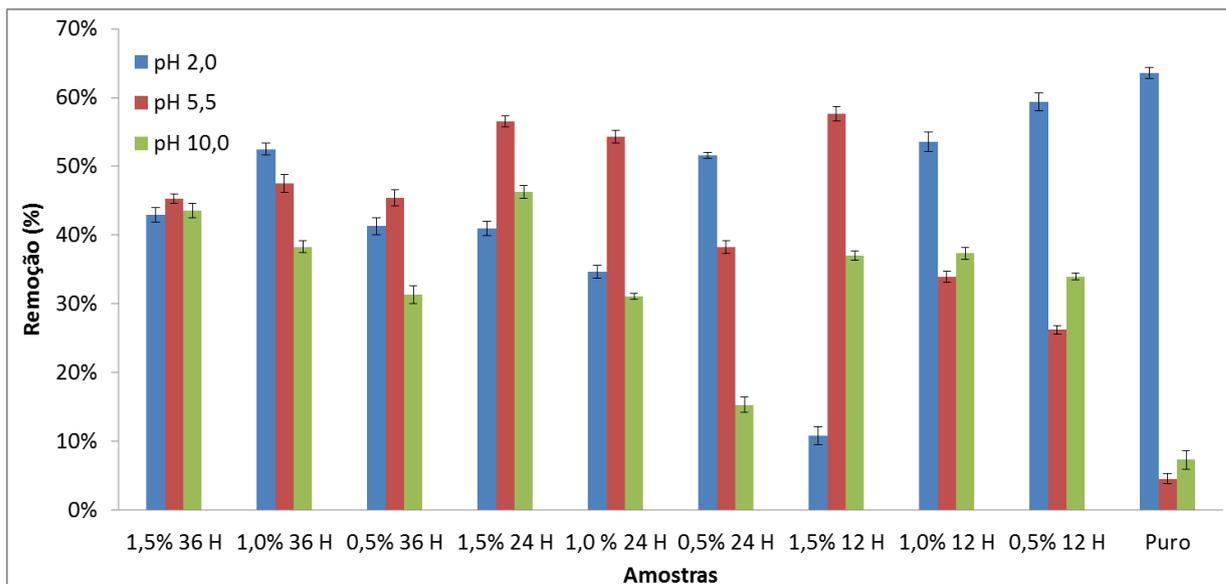
## 5.6 Avaliação dos carvões produzidos quanto a remoção de nitrato

### 5.6.1 Ensaios de Adsorção

Os resultados dos ensaios de adsorção realizados para avaliar a eficiência dos carvões preparados e do carvão ativado puro para remoção de nitrato são apresentados a seguir.

### 5.6.2 Efeito do pH da solução

O efeito do pH na remoção de nitrato é mostrado na Figura 18.



**Figura 18:** Efeito do pH na remoção de nitrato utilizando os carvões impregnados com NPsCu e o carvão ativado puro

Analisando os dados obtidos com os três pHs avaliados (2, 5,5 e 10), pode-se verificar que as maiores porcentagens de remoção, tanto para o carvão ativado puro quanto para os impregnados com NPsCu, estão em pH igual a 2 e 5,5. Isto já era esperado, uma vez que estes valores de pH estão abaixo do ponto de carga zero encontrado, favorecendo a adsorção de compostos com carga negativa, conforme descrito no item 5.5. Resultados semelhantes de pesquisas envolvendo carvão ativado para remoção de nitrato foram relatados por CHO *et al* (2011), ÖZTÜRK e BEKTAS (2004) e DEMIRAL e GÜNDÜZOĞLU (2010), os quais afirmam que a razão para melhor remoção em pH mais baixo é devido às forças de atração eletrostática entre as cargas positivas do carvão impregnado com nanopartículas metálicas e as cargas negativas dos íons de nitrato.

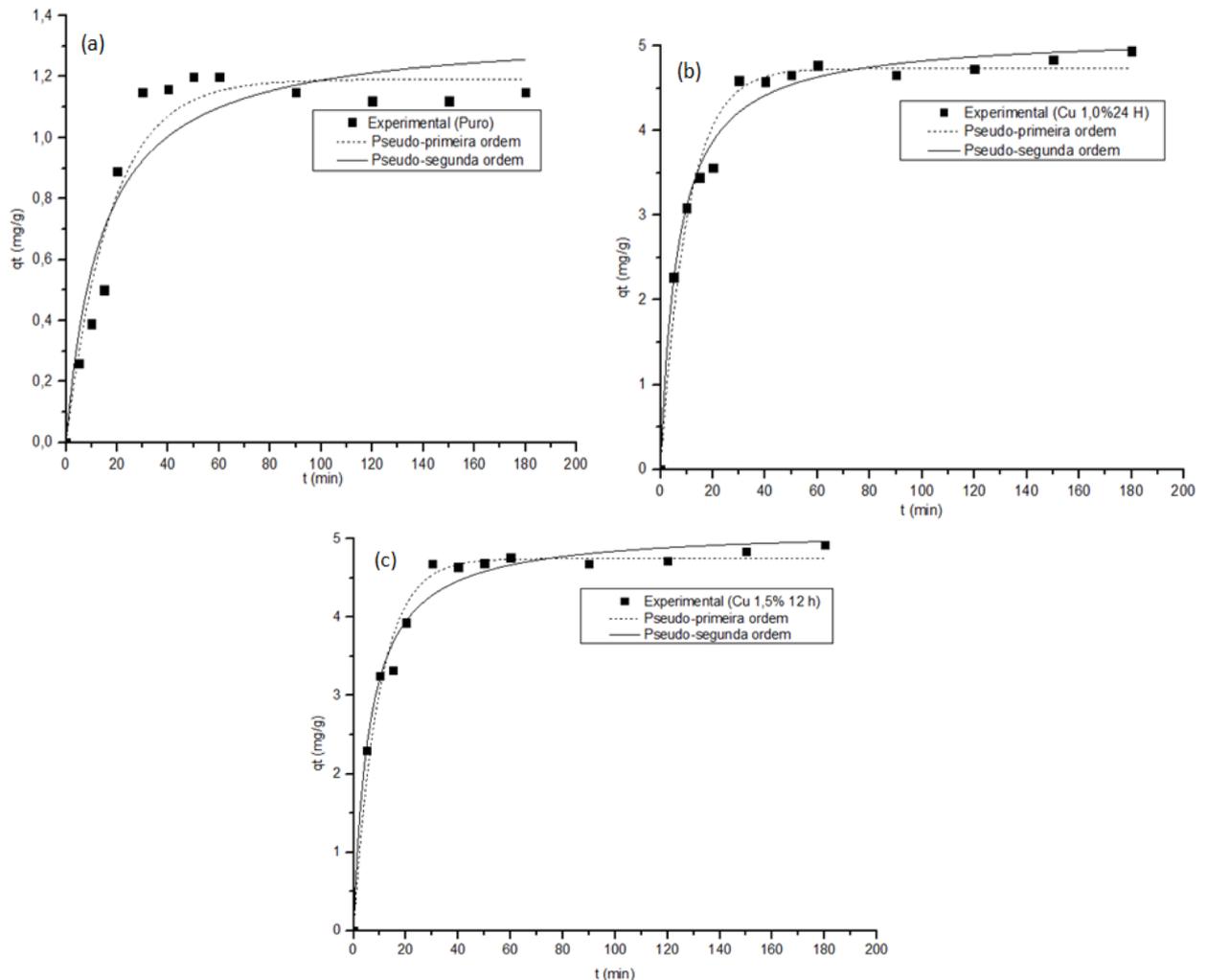
Comparando os valores de remoção utilizando o carvão ativado puro e as amostras impregnadas, observa-se que o primeiro foi mais eficiente em pH 2, apresentando uma remoção de 63,58% contra 59,33% do carvão impregnado com 0,5% de cobre com tempo de contato de 12 horas. Já em pH 5,5 e 10, todos os carvões impregnados com nanopartículas de cobre foram mais eficientes, obtendo os melhores valores de remoção de nitrato na faixa de 46 a 57%, enquanto o melhor resultado do carvão ativado puro foi de 7%. Observa-se também que nestes dois pH's (5,5 e 10) há uma tendência de maior remoção utilizando as amostras com maiores concentrações de cobre, indicando que mesmo não havendo cargas devido a protonação do carvão, possivelmente as NPsCu tem capacidade de adsorver o nitrato por interações eletrostáticas, uma vez que o Cu apresenta caráter positivo.

Considerando que não foi necessário o ajuste do pH 5,5, pois o mesmo foi obtido da solução original de nitrato e, que os resultados de remoção dos carvões impregnados foram bem melhores do que o do carvão puro, estabeleceu-se o valor de pH 5,5 como o sendo o mais viável, mantendo-o para a realização da cinética e isoterma de adsorção.

### 5.6.3 Cinética de Adsorção

Para a realização dos estudos cinéticos os adsorventes utilizados foram o carvão ativado puro e dois carvões impregnados com concentrações e tempos de contato diferentes que apresentaram elevada eficiência nos testes de adsorção: carvão impregnado com 1,0% de cobre com tempo de contato de 24 horas (Cu 1,0% 24 H) e carvão impregnado com 1,5% de cobre com tempo de contato de 12 horas (Cu 1,5% 12 H).

Os dados experimentais foram avaliados quanto ao ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os quais estão representados na Figura 19. Os parâmetros cinéticos de adsorção para o nitrato são dados na Tabela 7.



**Figura 19:** Cinética de adsorção do carvão ativado puro e carvões impregnados com NPsCu

**Tabela 7:** Parâmetros cinéticos de adsorção para o nitrato

Adsorvente	Primeira Ordem				Segunda Ordem		
	$q_{exp}$ (mg/g)	$k_1$ (L/min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (L/min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
Carvão Ativado Puro	1,52	0,0573	1,1917	0,9406	0,0531	1,3539	0,8839
Cu 1,0% 24 H	4,92	0,0973	4,7331	0,9739	0,0298	5,1378	0,9839
Cu 1,5% 12 H	4,90	0,1040	4,747	0,9787	0,0326	5,1309	0,9823

Analisando os valores encontrados dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) (Tabela 7), o modelo que melhor se ajustou para descrever a cinética de adsorção de nitrato em carvão ativado puro foi o de pseudo-primeira ordem e para os carvões impregnados com NPsCu foi o de pseudo-segunda ordem, o qual, segundo SPINELLI *et al* (2005) confirma que o controle do mecanismo de velocidade é a adsorção química, envolvendo o compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente devido a forças covalentes. DEMIRAL e GÜNDÜZ (2010) em seu estudo de remoção de nitrato utilizando carvão ativado impregnado com cloreto de zinco também obteve melhor coeficiente de correlação para o modelo de pseudo-segunda ordem. CHO *et al* (2011) descreve resultado semelhante na adsorção de nitrato com carvão ativado revestido com polímero, afirmando que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem tem sido frequentemente utilizado para descrever a adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos.

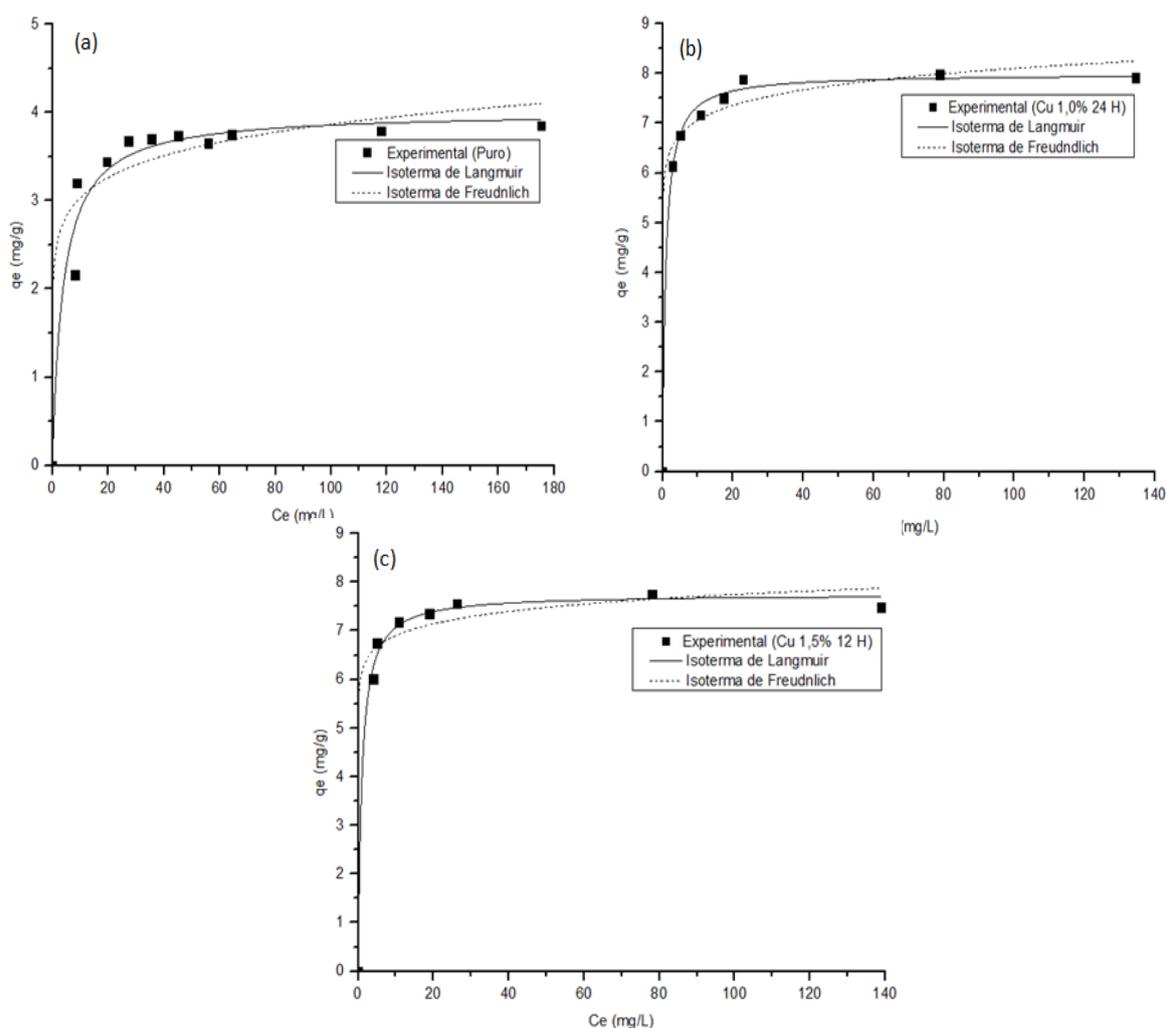
Os valores da quantidade de nitrato adsorvido em equilíbrio ( $q_e$ ) (Tabela 7) também foram analisados, onde foi possível verificar que o  $q_e$  das amostras impregnadas obtidas pelo modelo de pseudo-segunda ordem apresentaram-se mais próximos aos dados obtidos experimentalmente. Além disso, os valores de  $q_e$  dos carvões impregnados são quase 4 vezes maior do que o do carvão puro, indicando que as amostras impregnadas com NPsCu pelo método de síntese “verde” são adsorventes com elevada potencialidade para remoção de nitrato. WANG *et al* (2014) em seu estudo de remoção de nitrato utilizando nanopartículas de ferro sintetizadas pelo método “verde”, também relata valores de  $q_e$  4-5 vezes maior para estas nanopartículas em comparação com nanopartículas de ferro sintetizadas quimicamente.

Observa-se ainda, por meio da Figura 19, que para os três carvões testados (puro e impregnados) o equilíbrio do sistema foi atingido em aproximadamente 60 minutos. HARO (2011) apresenta esse mesmo tempo de equilíbrio na adsorção de nitrato utilizando carvão ativado modificado quimicamente.

### 5.6.4 Isotermas de Adsorção

Os adsorventes utilizados para realizar os experimentos de isotermas de adsorção foram os mesmos dos ensaios cinéticos, ou seja, carvão ativado puro, carvão impregnado com 1,0% de cobre com tempo de contato de 24 horas (Cu 1,0% 24 H) e carvão impregnado com 1,5% de cobre com tempo de contato de 12 horas (Cu 1,5% 12 H).

Os gráficos de capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g) versus concentração do sobrenadante também no equilíbrio (mg/L) para os três adsorventes estudados na temperatura de 25° C são apresentados na Figura 20, bem como os dados experimentais aos quais foram ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros das isotermas de adsorção para o nitrato estão descritos na Tabela 8.



**Figura 20:** Isotermas de adsorção do carvão ativado puro e carvões impregnados com NPsCu

**Tabela 8:** Parâmetros das isotermas de adsorção para o nitrato

Adsorvente	Langmuir			Freundlich			
	$q_{máx}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$R_L$ Valor médio	$k$	$n$	$R^2$
Carvão Ativado Puro	4,0055	0,2591	0,9542	0,97	2,3790	9,4813	0,9173
Cu 1,0% 24 H	7,9927	1,1207	0,9975	0,89	6,1539	16,7276	0,9873
Cu 1,5% 12 H	7,7523	1,0361	0,9953	0,90	6,1504	19,9579	0,9818

Observando os gráficos da Figura 20 e os dados da Tabela 8, verifica-se que tanto o carvão puro quanto os carvões impregnados mostraram ser adsorventes favoráveis para a remoção de nitrato, uma vez que foi possível ajustar os modelos de isotermas, Langmuir e Freundlich, aos dados experimentais. Dentre estes dois modelos, o de Langmuir foi o que melhor se ajustou para os três carvões estudados, apresentando maiores coeficientes de correlação ( $R^2$ ). Além disso, os valores de capacidade de adsorção para o nitrato calculados a partir do modelo de Langmuir ( $q_{máx}$ ) apresentaram-se mais próximos aos dados obtidos experimentalmente (3,85 mg/g para o carvão ativado puro; 7,98 mg/g para Cu 1,0% 24 H e; 7,76 mg/g para Cu 1,5% 12 H). Os valores de  $R_L$  encontrados variaram entre 0,95 e 0,98 para carvão ativado puro e entre 0,81 e 0,94 para os carvões impregnados, confirmando que o comportamento de adsorção de nitrato foi favorável. Diversas pesquisas relataram resultados semelhantes, trazendo o modelo de Langmuir como o que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio, sugerindo que adsorção de nitrato ocorre em monocamada e em locais homogêneos específicos dentro do adsorvente (NUNELL *et al.*, 2015; CHO *et al.*, 2011 e DEMIRAL e GÜNDÜZOGLU, 2010).

Comparando individualmente os parâmetros das isotermas de Langmuir de cada adsorvente, nota-se que a capacidade de adsorção máxima (mg/g) dos carvões impregnados com nanopartículas de cobre é quase o dobro do que a obtida com o carvão ativado puro. Este aumento significativo na capacidade de adsorção de nitrato utilizando carvões ativados modificados em comparação com o carvão puro também foi observado por CHO *et al* (2011) que relatou um ganho de 93% a mais da capacidade de adsorção de nitrato usando carvão revestido com polímero e por NUNELL *et al* (2015) que obteve um ganho de 181% da capacidade de adsorção de nitrato utilizando carvão tratado com ureia. Portanto, os presentes resultados realçam a importância da química da superfície do material adsorvente, indicando que carvões ativados que passaram por algum processo de modificação tendem ser mais eficientes na remoção de nitrato da água.

Analisando ainda os valores individuais da capacidade de adsorção máxima (mg/g) pode-se verificar que o carvão impregnado com 1,0 % de cobre com tempo de contato de 24 horas apresentou melhor resultado, sendo, dessa forma, o melhor carvão em termos de remoção de nitrato.

### 5.6.5 Avaliação da estabilidade da impregnação

Os resultados das análises de fluorescência de raios-x por reflexão total (TXRF) realizadas nos carvões impregnados (Cu 1,0% 24 h e Cu 1,5% 36 h) e nas soluções aquosas (água deionizada e solução nitrato) após a adsorção, estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9:** Estabilidade da impregnação dos carvões com nanopartículas de cobre

<b>Amostras</b>	<b>Cu 1,0% 24 h</b>	<b>Cu 1,5% 36 h</b>
Concentração Cu inicial do carvão (%)	0,77	1,10
Concentração Cu após adsorção do carvão (%)	0,72	1,02
Concentração Cu inicial na solução (mg/L)	0,023	0,023
Concentração Cu na solução após a adsorção (mg/L)	2,063	4,062

De acordo com os dados obtidos na Tabela 9, é possível verificar que houve uma diminuição pouco significativa da porcentagem de concentração de cobre nos carvões após o processo de adsorção e que, a quantidade liberada deste metal na solução aquosa em mg/L foi pequena, sendo o resultado encontrado para o carvão Cu 1,0% 24 h muito próximo ao valor permitido pela legislação (Portaria 2914/2011) que é de 2 mg/L, confirmando, dessa maneira, a estabilidade da impregnação das NPsCu no carvão ativado.

## CONCLUSÕES

A impregnação de carvão ativado com nanopartículas de cobre por um método verde de síntese utilizando como agente redutor natural extratos de folhas de *Moringa oleifera* mostrou-se ser simples e *eco-friendly*.

Os carvões impregnados apresentaram características texturais de materiais com distribuição heterogênea de microporos e mesoporos, com predominância de microporosidade. Quando comparadas ao carvão ativado puro, as amostras impregnadas sofreram reduções em todos os parâmetros texturais analisados (área superficial específica BET, área de microporos, volume de microporos, volume de mesoporos e diâmetro de poros), podendo esta diminuição estar relacionada ao bloqueio dos poros pelas nanopartículas de cobre formadas após o processo de impregnação.

As microscopias eletrônicas de varredura e transmissão das amostras impregnadas mostraram, respectivamente, que, após o processo de impregnação, a estrutura porosa do carvão ativado foi mantida e que partículas de coloração mais escura, características de partículas metálicas, surgiram na matriz carbonácea acinzentada do carvão ativado, indicando a formação de nanopartículas de cobre.

A estrutura amorfa do carvão ativado puro foi alterada com a impregnação das nanopartículas de cobre. Através das análises de difração de raios-X foram observados picos de difração referente a planos cristalinos de cobre na forma metálica e na forma de óxidos deste metal, sendo o tamanho médio estimado das NPsCu entre 6 a 61 nm.

Os espectros de EDS também evidenciaram a presença de cobre nos carvões impregnados e os resultados das análises de TXRF verificaram que em todas as amostras produzidas as concentrações de cobre ficaram muito próximas as das porcentagens iniciais utilizadas.

Em relação aos ensaios de adsorção utilizando os carvões impregnados, observou-se que estes são adsorventes eficientes, cujas maiores porcentagens de remoção de nitrato foram obtidas em pH igual a 2 e 5,5, sendo estes resultados esperados, uma vez que estes pHs estão abaixo do ponto de carga zero encontrado ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$  6 e 7).

Os estudos cinéticos de adsorção revelaram que a equação de pseudo-segunda ordem foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais para os carvões impregnados com NPsCu, sendo o equilíbrio do sistema atingido em aproximadamente 60 minutos.

O modelo de isoterma de adsorção que melhor se ajustou aos dados experimentais dos carvões ativados impregnados foi o de Langmuir, o qual apresentou maiores coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e fator de separação  $R_L$  inferior a 1, indicando que o processo de adsorção é favorável.

Por meio dos valores da capacidade de adsorção máxima (mg/g), o carvão impregnado com 1,0% de cobre com tempo de contato de 24 horas foi considerado o melhor em termos de remoção de nitrato.

As análises de TXRF dos carvões impregnados e da solução aquosa após o processo de adsorção mostraram que houve uma pequena diminuição da porcentagem de concentração de cobre nos carvões e uma pequena quantidade liberada deste metal na solução, confirmando a estabilidade da impregnação das NPsCu no carvão ativado.

Os resultados alcançados neste estudo asseguram uma alternativa promissora e sustentável para obtenção de carvões impregnados com nanopartículas de cobre, mostrando que os materiais obtidos pelo método de síntese “verde” são estáveis e eficientes no tratamento de água.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALABURDA, J., NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. **Revista de Saúde Pública**, 32 (1998) 160-165.

AMGARTEN, D.R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. Dissertação Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

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**, 21 (2015) 1105–1111.

ARAKAWA, F. S. **Módulos de filtração gravitacional com carvão ativado impregnado com íons metálicos para obtenção de água destinada ao consumo humano**. Dissertação Mestrado Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2011.

ARAKAWA, F. S; SHIMABUKU, Q. L; SILVEIRA, C.; BAZANA, S. L; BUENO, M.R; MORETI, L.O.R.; CAMACHO, F. P.; GHEIDEMANN, G.; BERGAMASCO, R. Synthesis of metallic nanoparticles supported on activated carbon for escherichia coli removal of drinking water. **E-xacta**, 8 (2015) 87-98.

AWWAD, A. M., FARHAN, A.M. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamics of Biosorption of Lead (II) Copper (II) and Cadmium (II) Ions from Aqueous Solutions onto Olive Leaves Powder. **American Journal of Chemistry**, 4 (2012) 238-244.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed, Porto Alegre: Bookman, 2002.

BHATNAGAR, A., SILLANPAA, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. **Chemical Engineering Journal**, 168 (2011) 493–504.

BHATNAGAR, A., HOGLAND, W., MARQUES, M., SILLANPAA, M. Review: An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, 219 (2013) 499–511.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12/12/2011: **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 14 de dezembro de 2011.

CAMARGO, J. R., GODOI JR, E., EBINUMA, C. D. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, 27 (2005) 243-247.

CAMARGO, J.A., ALONSO, A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. **Environment International**, 32 (2006) 831–849.

CENDOFANTI, A., C.; PAWLOWSKY, U. **Minimização de resíduos de um processo de carvão ativado e de goma resina**. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

CHANG, Y., ZHANG, M., XIA, L., ZHANG, J., XING, G. The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles. **Materials**, 5 (12) (2012), 2850-2871

CHO, D. W., CHON, C.M., KIM, Y., JEON, B. H., SCHWARTZ, F. W., LEE, E.S., SONG, H. Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 175 (2011) 298–305.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, DE 17 de março. **Publicada no DOU nº 053**, de 18/03/2005, p. 58-63.

COUTINHO, B.M.F; GOMES.S.A; TEIXEIRA.G.V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, 24 (2001) 808-818.

DABROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. **Advances in colloid and interface Science**, 93 (2001) 135-224.

DAREZERESHKI, E., BAKHTIARI, F., VAKYLABAD, A.B., HASSANI, Z., Single-step synthesis of activated carbon/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite at room temperature. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 16 (2013) 221-225.

DEMIRAL, H., GÜNDÜZOĞLU, G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. **Bioresource Technology**, 101 (2010) 1675-1680.

DIZAJ, S., LOTFIPOUR, F., BARZEGAR-JALALJ, M., ZARRINTAN, M.H., ADIBKIA, K. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, 44 (2014) 278-284.

ELUMALAI, K., VELMURUGAN, S., RAVI, S., KATHIRAVAN, V., ASHOKKUMAR, S. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using Moringa oleifera leaf extract and evaluation of its antimicrobial activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 143 (2015) 158–164.

FEBRIANTO, J., KOSASIH A.N., SUNARSO, J., JU, Y.H., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recente studies. **Journal of Hazardous Materials**, 162 (2009) 616-645.

FELTRE, R. **Fundamentos da Química**. Volume único, São Paulo: Editora Moderna, 1990.

FERNÍCOLA, N.G.G., AZEVEDO, F. A. Methemoglobin and nitrate levels in drinking water. **Revista de Saúde Pública**, 15 (1981) 242-248.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1999.

FOO, K. I.; HAMEED, B. H. Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation. **Bioresource Technology**, 102 (2011) 9794–9799.

FOUST, S.A.; WENZEL, A.; CLUMP, W.C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B.L. **Princípios das operações unitárias**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, 57 (1906) 385-470.

GAUDEN, P.A., SZMECHTIG-GAUDEN, E., RYCHLICKI, G., DUBER, S., GARBACZ, J.K., BUCZKOWSKI, R. Changes of the porous structure of activated carbons applied in a filter bed pilot operation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 295 (2006) 327-347.

GHAEDI, M., ANSARI, A., SAHRAEI, R. ZnS: Cu nanoparticles loaded on activated carbon as novel adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of reactive orange 12 and direct yellow 12 adsorption. **Spectrochimic Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 114 (2013) 687-694.

GOMES, K.K.P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção**. Tese de Doutorado Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988.

GREGG S. J., SING K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press, London, 4, 1982.

GUAN-SAJONZ, H.G.; GUIOCHON, G.; DAVIS, E.; GULAKOWSKI, K.; SMITH, D.W. Study of the physico-chemical properties of some packing materials: III. Pore size and surface area distribution. **Journal of Chromatography A.**, 27 (1997) 33-51.

GUILARDUCI, V. V. S., MESQUITA, J. P., MARTELLI, P. B., GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, 29 (2006) 1226 - 1232.

GUIOCHON, G., SHIRAZI, S. G., KATTI, A. M. **Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography**. 1<sup>a</sup> ed., Academic Press. Londres, 1994.

GUNALAN, S., SIVARAJ, R., VENCKATESH, R. Aloe barbadensis Miller mediated green synthesis of mono-disperse copper oxide nanoparticles: Optical properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 97 (2012) 1140–1144.

HARO, N.K. **Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes com sólido sorvente**. Diplomação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.

HO, Y.-S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process biochemistry**, 34 (1999). 451-465.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, 70 (1998) 115-124.

HOLADE, Y., SAHIN, N.E., SERVAT, K., NAPPORN, T.W., KOKOH, K. B. Recent Advances in Carbon Supported Metal Nanoparticles Preparation for Oxygen Reduction Reaction in Low Temperature Fuel Cells. **Catalysts**, 5 (2015) 310-348.

HOMEM, E. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

HUANG, L. WENGA, X., CHEN, Z., MEGHARAJ, M., NAIDU, R. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 130 (2014) 295- 301.

IAL-Instituto Aldofo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos: 195/IV Determinação de nitrato pelo método espectrofotométrico na região do ultravioleta**. 4. ed. São Paulo, 2004.

JIA, Z., SUN H., GU, Q. Preparation of Ag nanoparticles with triethanolamine as reducing agent and their antibacterial property. **Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 419 (2013) 174-179.

KARADI, R.V., GADGE, N. B., ALAGAWADI, K. R., SAVADI, R. V. Effect of *Moringa oleifera Lam* root-wood on ethylene glycol induced urolithiasis in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, 105 (2006) 306-311.

KARUPPIAH, M., RAJMOHAN Rangasamy, R. Green synthesis of silver nanoparticles using *Ixora coccínea* leaves extract. **Materials Letters**, 97 (2013) 141–143.

KHARISSOVA, O.V., DIAS, H.V., KHARISOV, B., PEREZ, B.O., JIMENEZ, V.P. The greener synthesis of nanoparticles. **Trends in Biotechnology**, 31 (2013) 240-248.

KHODADOUST, S., GHAEDI, M., SAHRAEI, R., DANESHFAR, A. Application of experimental design for removal of sunset yellow by copper sulfide nanoparticles loaded on activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20 (2014) 2663–2670.

KUMAR, D. A., PALANICHAMY, V., ROOPAN, S. M. Green synthesis of silver nanoparticles using *Alternanthera dentata* leaf extract at room temperature and their antimicrobial activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 127 (2014) 168-171.

KUMAR, B., SMITA, K., CUMBAL, L., DEBUT, A., ÂNGULO, Y. Biofabrication of copper oxide nanoparticles using Andean blackberry (*Rubus glaucus* Benth.) fruit and leaf. **Journal of Saudi Chemical Society**, (2015) 1-6.

KUPPUSAMY, P., YUSOFF, M.M., GOVINDAN, N. Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications - An updated report. **Saudi Pharmaceutical Journal**, (2014).

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, 24 (1898) 1-39.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, 40 (1918) 1361-1402.

LÁSZLÓ, K., MARTHI, K., ROCHAS, C., EHRBURGER-DOLLE, F.; LIVET, F., GEISLER, E. Morphological investigation of chemically treated poly (ethyleneterephthalate)-based activated carbons. **Langmuir**, 20 (2004) 1321-1328.

LOGANATHAN, P., VIGNESWARAN, S., KANDASAMY, J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of Adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, 131 (2013) 363-374.

MACEDO, J.S., OTUBO, L., FERREIRA, O.P., GIMENEZ, I.D.F., MAZALI, I.O. BARRETO, LS. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. **Microporous Mesoporous Mater**, 107 (2008) 276-285.

MACHADO, F.B. **Nitratos**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/nitratos/nitratos.html>> Acessado em: 30 de março de 2015.

MARGUÍ, E., TAPIAS, J.C., CASAS, A., HIDALGO, M., QUERALT, I. Analysis of inlet and outlet industrial wastewater effluents by means of benchtop total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Chemosphere**, 80 (2010) 263-270.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron**. Tese Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2007.

MENESES, C. T. **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X.** Tese Doutorado em Física, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2007.

MIMURA, A. M. S., VIEIRA, T. V. A., MARTELLI, P. B., GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, 33 (2010) 1279-1284.

MITTAL, A.K., CHISTI, Y., BANERJEE, U.C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances**, 31 (2013) 346–356.

MIYANAGA, S., HIWARA, A., YASUDA, H. Preparation and high bacteriostatic of the activated carbons possessing ultrafine silver particles. **Science Technology of Advanced Materials**, 3 (2002) 103-109.

MIZUTA, K., MATSUMOTO, T., HATATE, Y., NISHIHARA, K., NAKANISHI, T. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresource Technology* 95 (2004) 255-257.

MORA, N.D., LUCAS, J.F.R., MARAN, M.A. **Apostila de materiais elétricos - capítulo 5: Técnicas de caracterização de materiais.** Laboratório de Materiais, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Foz do Iguaçu, 2010.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42 (2004) 83.

MUBAYI, A., CHATTERJI, S., RAI, P.M., WATAL, G. Evidence based green synthesis of nanoparticles. **Advanced Materials Letters**, 3 (2012) 519-525.

MUKHERJEE, R. DE, S. Adsorptive removal of nitrate from aqueous solution by polyacrylonitrile–alumina nanoparticle mixed matrix hollow-fiber membrane. **Journal of Membrane Science**, 466 (2014) 281–292.

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**, 9 (2015) 7–12.

NASROLLAHZADEH, M., SAJADI, M. Green synthesis of copper nanoparticles using *Ginkgo biloba* L. leaf extract and their catalytic activity for the Huisgen [3 + 2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, 457 (2015) 141-147.

NAZERUDDIN, G.M. , PRASAD, N.R., PRASAD, S.R., SHAIKH, Y.I., WAGHMARE, S.R., ADHYAPAK, P. *Coriandrum sativum* seed extract assisted in situ green synthesis of silver nanoparticle and its anti-microbial activity. **Industrial Crops and Products**, 60 (2014) 212–216.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo.** Dissertação Mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul. Santa Cruz do Sul, 2012.

NUNELL, G.V., FERNANDEZ, M.E., BONELLI, P.R., CUKIERMAN, A.L. Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater. **Biomass and bioenergy**, 44 (2012) 87 – 95.

NUNELL, G.V., FERNANDEZ, M.E., BONELLI, P.R., CUKIERMAN, A.L. Nitrate uptake improvement by modified activated carbons developed from two species of pine cones. **Journal of Colloid and Interface Science**, 440 (2015) 102–108.

NUNES, D.L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus Sativus* L. e utilização para clarificação de soluções.** Dissertação de Mestrado Departamento de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.

OSCIK, J. **Adsorption.** New York: Wiley, 1982.

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**, 276 (2013) 838–842.

ÖZTÜRK, N., BEKTAS, T. E. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. **Journal of Hazardous Materials**, B112 (2004) 155–162.

PADILHA, A.F., AMBROZIO FILHO, F., **Técnicas de Análise Microestrutural**. Hemus, 2004.

PARK, H.S., KODURU, J.R., CHOO, K.H., LEE, B. Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles forenhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, 286 (2015) 315–324.

PEREIRA, R.G. **Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite**. Dissertação Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Bahia, 2012.

PEREIRA, R. G., VELOSO, C. M., SILVA, N. M., SOUSA, L.F., BONOMO, R.C.F., SOUZA, M.O.G., FONTAN, R. C. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using  $H_3PO_4$  and  $ZnCl_2$  as activating agents for BSA and  $\alpha$ -lactalbumin adsorption. **Fuel Processing Technology**, 126 (2014) 476–486.

PRASAD, T., ELUMALAI, E. Biofabrication of Ag nanoparticles using *Moringa oleifera* leaf extract and their antimicrobial activity. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, (2011) 439-442.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. **User Manual, nova series windows-based operating and data analysis software**. Nova win, 2002.

QUINA, F. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, 27 (2004) 1028 - 1029.

RAMESH, C., HARIPRASAD, M. RAGUNATHAN, V. Effect of *Arachis hypogaea* L. leaf extract on barfoed's solution; green synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles and its antibacterial effect. **Current Nanoscience**, 7 (2011) 995-999.

RAO, Y., LUO, H., WEI, C., LUO, L. Catalytic ozonation of phenol and oxalic acid with copper-loaded activated carbon. **Journal of Central South University**, 17 (2010) 300-06.

RATHI, B.S; BODHANKAR, S.L.; BAHETI, A.M. Evaluation of aqueous leaves extract of *Moringa oleifera* Linn for wound healing in albino rats. **Indian Journal of Experimental Biology**, 44 (2006) 898 – 901.

REGALBUTO, J. R., ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois: Chicago, 2004.

REIS, D.N.S.P. Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico. Monografia Instituto de Tecnologia em Fármacos, Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 2013.

ROCHA, O.R.S., NASCIMENTO, G.E., CAMPOS, N.F., SILVA, V.L., DUARTE, M.M.B. Evaluation of adsorption process using green coconut mesocarp for removal of reactive gray BF-2R dye. **Química Nova**, 35 (2012) 1369-1374.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucária angustifolia como biossorbente**. Dissertação Mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

RUIZ, V., BLANCO, C., RAYMUNDO-PINERO, E., KHOMENKO, V., BEGUIN, F., SANTAMARIA, R., Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors. **Electrochimica Acta**, 52 (2007) 4969-4973.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. USA: John Wiley & Sons Inc., 1984.

SADEGHI, B., GHOLAMHOSEINPOOR, F. A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using *Ziziphora tenuior* (Zt) extract at room temperature. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 134 (2015) 310–315.

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**, 121(2014) 746-750.

SANTANA, C.R.; PEREIRA, D.F., ARAÚJO, N.A., CAVALCANTI, E.B., Gabriel Francisco da SILVA, G.F. Caracterização físico-química da Moringa (*Moringa oleifera* Lam). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, 12 (2010) 55-60.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

SHEIKH, A.H., NEWMAN, A.P., DAFFAEE, H.K., PHULL, S., CRESSWELL, N. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 71 (2004) 151-164

SHRIMALI, M., SINGH, K. P. New methods of nitrate removal from water. **Environmental Pollution**, 112 (2001) 351-359.

SILVA, M.F. **Síntese, caracterização e encapsulação de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro**. Tese Doutorado em Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2013.

SING, K.S.W, EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special referen to the determination of surfasse área and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, 54 (1982) 2201-2218.

SMÍSEK, M., CERNY, S. **Active carbon: manufacture, properties and applications**. New York: Elsevier, 1970.

SOARES, L.F. **Semente de moringa pode matar mosquito da dengue**. Publicado em 17 de maio de 2013. Disponível em: <<http://sementesdeprosperidade.blogspot.com.br>> Acessado em: 23/03/2015.

SPINELLI, V.A., LARANJEIRA, M.C.M., FÁVERE, V. T., KIMURA, I. Y. Kinetics and Equilibrium of Adsorption of Oxyanions Cr (VI), Mo (VI) and Se (VI) by Quaternary Ammonium Chitosan Salt. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 15 (2005) 218-223.

STRELI, C. Recent advances in TXRF. **Applied Spectroscopy Reviews**, 41 (2006) 473 - 489.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Kodansha Ltd., Tokyo/Elsevier Science Publishers B. V., v. 25. Amsterdam, 1990.

TAN, S., ZOU W., JIANG F., TAN, S., LIU, Y., YUAN, D. Facile fabrication of copper-supported ordered mesoporous carbon for antibacterial behavior. **Materials Letters**, 64 (2010) 2163-66.

VAUGHAN, R. L., REED, B. E. Modeling As(V) removal by iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach. **Water Research**, 39 (2005) 1005–1014.

VIEIRA, A. P; SANTANA, S. A; BEZERRA, C. W; SILVA, H. A; DE MELO, J. C; DA SILVA FILHO, E. C; AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, 161 (2010) 99-105.

WANG, T., SU, J., JIN, X., CHEN, Z. MEGHARAJ, M. NAIDU, R. Functional clay supported bimetallic nZVI/Pd nanoparticles used for removal of methyl orange from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, 262 (2013) 819-825.

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

WARD, M.H., DEKOK, T.M., LEVALLOIS, P., BRENDER, J., GULIS, G., NOLAN, B.T., VANDERSLICE, J. Workgroup Report: Drinking-Water Nitrate and Health – Recent Findings and Research Needs. **Environmental Health Perspectives**, 113 (2005) 1607-1614.

WEI, F., ZHANG, Y., LV, F., CHU, P.K., YE, Z. Extraction of organic materials from red water by metal-impregnated lignite activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, 197 (2011) 352– 360.

WEITKAMP, J., SCHÜTH, F., KNÖZINGER, H., ERTL, G. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2 ed., v. 2. Germany: Wiley-VCH, p. 1230-1231, 2008.

YEDDOU, A. R., CHERGUI, S., CHERGUI, A., HALET, F., HAMZA, A., NADJEMI, B., OULD-DRIS, A., BELKOUCH, J. Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon. **Minerals Engineering**, 24 (2011) 788-793.

YIN, C.Y., AROUA, M.K., DAUD, W.M.A.W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, 52 (2007) 403–415.