

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

**CAROLE SILVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE IMPREGNAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS METÁLICOS EM CARVÃO ATIVADO  
POR SÍNTESE VERDE PARA A MELHORIA DA QUALIDADE DA ÁGUA  
PARA CONSUMO HUMANO**

**MARINGÁ – PR**

**2018**

**CAROLE SILVEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE IMPREGNAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE COMPOSTOS METÁLICOS EM CARVÃO ATIVADO  
POR SÍNTESE VERDE PARA A MELHORIA DA QUALIDADE DA ÁGUA  
PARA CONSUMO HUMANO**

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosângela Bergamasco

Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira

Maringá – PR

2018

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

S587d      Silveira, Carole  
Desenvolvimento de processos de impregnação de nanopartículas de compostos metálicos em carvão ativado por síntese verde para a melhoria da qualidade da água para consumo humano / Carole Silveira. -- Maringá, 2018.  
135 f. : il. color., figs., tabs.  
  
Orientadora: Prof.ª Dr.ª Rosângela Bergamasco.  
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.  
  
1. Água potável. 2. Carvão ativado. 3. Nanopartículas metálicas. I. Bergamasco, Rosângela, orient. II. Vieira, Marcelo Fernandes, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 628.166

Mariza Nogami - CRB 9/1569

*Dedico este trabalho*

*A minha vó Joana por todo o apoio, confiança, amor e incentivo em todos os momentos.*

“E você aprende que realmente pode suportar...que realmente é forte,  
e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais.  
E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida!”

*William Shakespeare*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado força e perseverança e por permitir que eu pudesse completar mais esta etapa da minha vida.

À minha amada vizinha e mãe Joana, por todo o ensinamento de amor, humildade e caráter para que pudesse realizar os objetivos de minha vida. A Senhora sempre será o meu porto seguro.

Às minhas irmãs Raphaela e Kacielle por todo apoio, incentivo e companhia durante esta caminhada, e por trazerem felicidade e harmonia à minha vida, sempre foi e sempre serão mais do que laços de sangue que nos une.

Às minhas meninas Elena, Estela, Suri e Maria Julia que foram minha fonte de energia e alegria durante esse tempo, nos sorrisos delas que eu buscava força pra continuar, mesmo quando tudo parecia perdido.

À minha família, vocês são fundamentais na minha vida. Simplesmente a melhor família do mundo. Obrigada por tudo.

Ao meu amor Marcel, não tenho palavras para agradecer o apoio nos últimos anos, obrigada por entender meus momentos de ausência e permanecer do meu lado sempre, eu te amo.

Às minhas amigas, Gilmária, Josy, Priscila e Luciana, Leticia Simone e Janaina que aguentaram meus choros, me deram conselho e sempre estiveram comigo mesmo a que estavam longe fisicamente, eu amo muito vocês. E aos demais amigos meu muito obrigada por todo carinho e compreensão pelos momentos de ausência.

Aos meus amigos da Engenharia Ambiental Fernando, Thatyane e Daniela que me acompanharam nesses quatro anos e fizeram das minhas noites momentos de risadas e descontração.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosângela Bergamasco, pela dedicada orientação, sugestões e críticas para a conclusão dessa tese de doutorado, contribuindo significativamente para meu aprimoramento profissional.

Aos amigos do Laboratório, por estarem presentes sempre que necessário, me ajudando no que fosse preciso dentro e fora do laboratório. Sem vocês não seria a mesma coisa, obrigada por todos os momentos

maravilhosos durante todos esses anos que compartilham comigo tristezas e alegrias, pelos momentos de convívio e parceria.

A todos os alunos de iniciação científica em especial ao Paulo por estar sempre prontos a ajudar no que fosse preciso.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) pela oportunidade de realização do doutorado. A CAPES, por ter proporcionado uma bolsa de estudos que apoiou a realização desta pesquisa.

## RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento da água destinada ao consumo humano é uma necessidade crescente devido à conservação inadequada do solo e dos mananciais de onde a água é captada. O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de processos de impregnação de nanopartículas de compostos de ferro ou prata em carvão ativado por métodos não poluentes, para a melhoria da qualidade da água potável. Os compostos metálicos foram impregnados utilizando o método de impregnação por síntese verde com extrato de folha de romã ou *Moringa oleifera*. A influência dos compostos metálicos no carvão ativado foi avaliada por potencial zeta, caracterização textural por área superficial específica (BET), área de microporos (método t), volume e diâmetro de microporos (método HK) e volume e diâmetro de mesoporos (método BJH), a caracterização estrutural foi realizada por análises de Difração de Raio-X (DRX) e a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de EDX. Análises preliminares foram realizadas para determinar quais adsorventes apresentaram melhor potencial de adsorção de diclofenaco de sódio e as capacidades bacteriológicas das amostras. No processo de adsorção de diclofenaco de sódio, realizaram-se estudos da influência do pH, cinética, isotermas e propriedades termodinâmicas. Também foram realizados ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, verificando a influência dos parâmetros, concentração inicial de diclofenaco de sódio e vazão de alimentação da coluna de leito fixo. O melhor potencial de adsorção em batelada foi alcançado sob pH 7. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudoprimeira ordem e o melhor modelo de equilíbrio foi o de Freundlich para o CAG na temperatura de 25° C e Langmuir para as demais temperaturas estudadas. O mesmo ocorreu para o CAGFeRo, já e CAGFeMo apresentou um melhor ajuste para Freundlich em todas as temperaturas. Quanto ao estudo termodinâmico, verificou-se que a reação de adsorção para todos adsorventes acontece de forma espontânea, favorável e é endotérmico, por fisiossorção. Já para os experimentos de adsorção em coluna de leito fixo, as melhores condições experimentais foram alcançadas sob concentração inicial de 250 mg L<sup>-1</sup> para o CAG e 200 mg L<sup>-1</sup> para o CAGFeRo e CAGFeMo e vazão de 3 mL min<sup>-1</sup>. Para os testes de inativação *E. coli* foram realizados ensaios variando a massa do adsorvente (3, 5 e 7 mg L<sup>-1</sup>) e a concentração inicial do microrganismo, obtendo, assim, curvas de cinética de inativação. O modelo de cinética de inativação de Chick-Watson apresentou uma boa correlação para todas as curvas. Desta forma, a metodologia de síntese verde usando extrato de folha de romã ou *Moringa oleifera* para impregnação do carvão ativado com nanopartículas de compostos metálicos mostrou-se eficiente, podendo ser uma alternativa promissora, visto que se trata de um material simples de ser produzido e ambientalmente correto.

Palavras-chave: Carvão ativado. Nanopartículas metálicas. Água potável.



## ABSTRACT

The development of new technologies for the water treatment intended for human consumption is a growing need due to the soil inadequate conservation and springs from which water is collected. The present work had as objective the development of impregnation processes of nanoparticles of iron or silver compounds in activated charcoal by non-polluting methods for the improvement of the quality of drinking water. The metal compounds were impregnated using impregnation method by green synthesis with pomegranate leaf extract or *Moringa oleifera*. The influence of metallic compounds on the activated charcoal was evaluated by zeta potential, textural characterization by specific surface area (BET), micropores area (method t), micropores volume and diameter (HK method) and mesopores volume and diameter (BJH method). The structural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) analysis and the morphological characterization by transmission electronic microscopy (TEM) and by scanning electronic microscopy (SEM) coupled to an EDX spectrometer. Preliminary analyzes were performed to determine which adsorbents presented the best adsorption potential of sodium diclofenac and the bacteriological capacities of the samples. In the adsorption process of sodium diclofenac, studies were carried out on the influence of pH, kinetics, isotherms and thermodynamic properties. Also adsorption tests were carried out in a fixed bed column, verifying the influence of the parameters, initial concentration of sodium diclofenac and flow rate. The best batch adsorption potential was achieved under pH 7. The kinetic model that best fit the experimental data was the pseudo first order and the best equilibrium model was the Freundlich model for the CAG at 25 ° C and Langmuir for the other temperatures studied. The same occurred for CAGFeRo, and CAGFeMo presented a better adjustment for Freundlich at all temperatures. As for the thermodynamic study, it was verified that the adsorption reaction for all adsorbents happens spontaneously and favorably and is endothermic, by physisorption. For the adsorption experiments in the fixed bed column, the best experimental conditions were reached under initial concentration of 250 mg L<sup>-1</sup> for CAG and 200 mg L<sup>-1</sup> for CAGFeRo and CAGFeMo and 3 mL min<sup>-1</sup> flow. For the *E. coli* inactivation tests, assays were performed by varying the mass of the adsorbent (3, 5 and 7 mg L<sup>-1</sup>) and the initial concentration of the microorganism, thus obtaining inactivation kinetics curves. Chick-Watson inactivation kinetics model showed a good correlation for all curves. Thus the green synthesis methodology using pomegranate leaf extract or *Moringa oleifera* for the impregnation of the activated charcoal with metallic compounds nanoparticles proved to be efficient and can be a promising alternative since it is a simple material to be produced and environmentally right.

Keywords: Activated carbon. Metallic nanoparticles. Potable water.

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

|                  |   |
|------------------|---|
| Ag               | Prata   |
| BET              | Brunauer, Emmet e Teller  |
| BJH              | Barret, Joyner e Halenda  |
| CAG              | Carvão Ativado Granular   |
| CAGFeMo          | Carvão Ativado Granular modificado com nanopartículas de ferro usando extrato da folha da <i>Moringa oleifera</i> |
| CAGFeRo          | Carvão Ativado Granular modificado com nanopartículas de ferro usando extrato da folha da Romã                    |
| CAGAgMo          | Carvão Ativado Granular modificado com nanopartículas de prata usando extrato da folha da <i>Moringa oleifera</i> |
| CAGAgRo          | Carvão Ativado Granular modificado com nanopartículas de prata usando extrato da folha da Romã                    |
| DRX              | Difração de raios-X   |
| EDX              | Espectroscopia de raios x por dispersão de energia  |
| ETA              | Estação de tratamento de água   |
| Fe               | Ferro   |
| HCL              | Ácido clorídrico  |
| HK               | Horvath-Kawazoe   |
| JCPDS            | Joint Committee on Powder Diffraction Standards   |
| LGCPA            | Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental   |
| MEV              | Microscopia Eletrônica de Varredura   |
| MET              | Microscopia Eletrônica de Transmissão   |
| NaOH             | Hidróxido de sódio  |
| NPs              | Nanopartículas  |
| pH               | Potencial Hidrogênio  |
| RPM              | Rotação por minuto  |
| $\Delta G^\circ$ | Energia Livre de Gibbs  |
| $\Delta H^\circ$ | Entalpia  |
| $\Delta S^\circ$ | Entropia  |
| ZTM              | Zona de Transferência de Massa  |

**LISTA DE FIGURAS**

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 Representação esquemática da curva de ruptura em coluna de leito fixo. Fonte: (Do Nascimento <i>et al.</i> , 2014) .....  | 29 |
| Figura 2 Geometria de Bragg para a reflexão por planos cristalográficos sucessivos. Fonte: (Massa, 2004).....  | 51 |
| Figura 3 Espalhamento de elétrons devido à interação do feixe eletrônico com uma amostra folha fina metálica (100 nm). Fonte: (Andrews <i>et al.</i> , 1971) .....   | 53 |
| Figura 4 Diagrama das etapas da parte experimental.....  | 58 |
| Figura 5 Diagrama em escala de laboratório do sistema para testes em coluna. (1. Tanque de alimentação, 2. Bomba peristáltica, 3. Esferas de vidro, 4. Tela de poliamida, 5. Adsorvente, 6. Tanque de coleta de efluente).....   | 69 |
| Figura 6 Superfície de resposta do teste de capacidade de adsorção de diclofenaco de sódio a) amostras modificadas usando extrato de folha de <i>Moringa oleifera</i> b) amostras modificadas usando extrato de folha de Romã. . | 76 |
| Figura 7 Potencial zeta da solução de diclofenaco de sódio e dos adsorventes produzidos em relação ao pH do meio.....  | 81 |
| Figura 8 Difractogramas de raios-X dos carvões ativados modificados com Fe utilizando o método da síntese verde.....   | 83 |
| Figura 9 Difractogramas de raios-X dos carvões ativados modificados com Ag utilizando o método da síntese verde.....   | 84 |
| Figura 10 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do adsorvente CAG. ....  | 87 |
| Figura 11 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos adsorventes CAGFeMo, CAGFeRo, CAGAgMo e CAGAgRo. ....  | 87 |
| Figura 12 Microscopia Eletrônica de Varredura e espectro de EDX do CAG... 88   |    |
| Figura 13 Microscopia Eletrônica de Varredura e espectro de EDX do CAGFeRo.....  | 89 |
| Figura 14 Microscopia Eletrônica de Varredura e espectro de EDX do CAGFeMo. ....   | 89 |
| Figura 15 Microscopia Eletrônica de Varredura e espectro de EDX do CAGAgRo.....  | 89 |
| Figura 16 Microscopia Eletrônica de Varredura e espectro de EDX do CAGAgMo. ....   | 90 |
| Figura 17 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão do CAG, magnitude de 100.000x.....   | 91 |
| Figura 18 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, magnitude de 100.000x. a) CAGFeRo, b) CAGFeMo. ....   | 91 |
| Figura 19 Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, magnitude de 100.000x. a) CAGAgRo, b) CAGAgMo.....  | 92 |
| Figura 20 Efeito do pH da solução sobre a adsorção de diclofenaco de sódio usando GAC, GACFeRo e GACFeMo. ....   | 94 |

---

|  |     |
|--|-----|
| Figura 21 Curvas de cinéticas de adsorção do diclofenaco de sódio pelo CAG, CAGFeRo e CAGFeMo: Experimental e simulados pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossecunda ordem. ....   | 96  |
| Figura 22 Comportamento das isotermas de adsorção de diclofenaco de sódio em diferentes temperaturas para o CAG em processo batelada: experimental e simulada pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. ....  | 98  |
| Figura 23 Comportamento das isotermas de adsorção de diclofenaco de sódio em diferentes temperaturas para o CAGFeRo em processo batelada: experimental e simulada pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. ....  | 99  |
| Figura 24 Comportamento das isotermas de adsorção de diclofenaco de sódio em diferentes temperaturas para o CAGFeMo em processo batelada: experimental e simulada pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich. ....  | 99  |
| Figura 25 Curvas de ruptura para avaliação do efeito da vazão da solução de diclofenaco de sódio em coluna de leito fixo com adsorvente CAGFeRo ( $C_0= 100 \text{ mg g}^{-1}$ , $m_{\text{adsorvente}}= 3,5 \text{ g}$ e $H= 9 \text{ cm}$ ). ....                      | 105 |
| Figura 26 Curvas de ruptura para avaliação do efeito da vazão da solução de diclofenaco de sódio em coluna de leito fixo com adsorvente CAGFeMo ( $C_0= 100 \text{ mg g}^{-1}$ , $m_{\text{adsorvente}}= 3,5 \text{ g}$ e $H= 9 \text{ cm}$ ). ....                      | 105 |
| Figura 27 Curvas de ruptura para avaliação do efeito da concentração de alimentação na adsorção de diclofenaco de sódio em coluna de leito com o adsorvente CAGFeRo ( $Q= 3 \text{ mL min}^{-1}$ , $m_{\text{adsorvente}}= 3,5 \text{ g}$ e $H= 9 \text{ cm}$ ). ....    | 107 |
| Figura 28 Curvas de ruptura para avaliação do efeito da concentração de alimentação na adsorção de diclofenaco de sódio em coluna de leito fixo com o adsorvente CAGFeMo ( $Q= 3 \text{ mL min}^{-1}$ , massa de adsorvente= $3,5 \text{ g}$ e $H= 9 \text{ cm}$ ). .... | 108 |
| Figura 29 Curvas de cinética de inativação de <i>E. coli</i> na concentração inicial de $9 \times 10^4$ utilizando diferentes concentrações de CAG, CAGAgRo e CAGAgMo. ....  | 110 |
| Figura 30 Curvas de cinética de inativação de <i>E. coli</i> na concentração inicial de $9 \times 10^6$ utilizando diferentes concentrações de CAG, CAGAgRo e CAGAgMo. ....  | 110 |

**LISTA DE TABELAS**

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 1 Principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção. ....   | 27  |
| Tabela 2 Avaliação do parâmetro $R_L$ .....   | 35  |
| Tabela 3 Classificação de poros de acordo com o diâmetro médio ( $\Phi_m$ ).....  | 54  |
| Tabela 4 Identificação das amostras de carvão ativado modificado com íons metálicos. ....   | 60  |
| Tabela 5 Parâmetros de adsorção de diclofenaco de sódio nas amostras de carvão ativado modificado com nanopartículas de ferro através de síntese verde. ....  | 73  |
| Tabela 6 Parâmetros de adsorção de diclofenaco de sódio nas amostras de carvão ativado modificado com nanopartículas de prata através de síntese verde. ....  | 74  |
| Tabela 7 Zonas de inibição para a <i>E. coli</i> para as amostra de carvão ativado modificado com nanopartículas de prata através de síntese verde utilizando extrato de folha de Romã ou <i>Moringa oleifera</i> ..... | 78  |
| Tabela 8 Concentração de compostos fenólicos obtidos para a caracterização dos extratos de folha romã e <i>Moringa oleifera</i> . ....  | 79  |
| Tabela 9 Nomenclatura dos materiais. ....   | 81  |
| Tabela 10 Diâmetro (D) médio do cristalito estimado pela equação de Scherrer (utilizando o pico em 2 theta indicado na tabela). ....  | 84  |
| Tabela 11 Parâmetros da caracterização textural das amostras impregnadas com nanopartículas de ferro ou prata.....  | 85  |
| Tabela 12 Lixiviação de metais em água. ....  | 93  |
| Tabela 13 Parâmetros cinéticos de adsorção de diclofenaco de sódio. ....  | 97  |
| Tabela 14 Parâmetros estimados pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para a adsorção de diclofenaco de sódio em CAG, CAGFeRo e CAGFeMo. ....   | 101 |
| Tabela 15 Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir $R_L$ .....   | 102 |
| Tabela 16 Parâmetros termodinâmicos da adsorção de diclofenaco de sódio por CAG, CAGFeRo e CAGFeMo. ....  | 103 |
| Tabela 17 Parâmetros das colunas de adsorção relativas ao estudo da influência da vazão da solução. ....  | 106 |
| Tabela 18 Parâmetros das colunas de adsorção relativas ao estudo do efeito da concentração de alimentação na adsorção de diclofenaco de sódio. ....   | 108 |
| Tabela 19 Redução da inativação bacteriológica e parâmetros obtidos pelo modelo de Chick-Watson. ....   | 111 |

## Sumário

|   |    |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....  | 16 |
| 2 OBJETIVO GERAL .....  | 18 |
| 2.1 Objetivos específicos .....   | 18 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....   | 19 |
| 3.1 Água .....  | 19 |
| 3.2 Contaminação das águas por <i>E. coli</i> .....   | 19 |
| 3.3 Contaminação da água por diclofenaco de sódio .....   | 22 |
| 3.4 Tratamento de água .....  | 24 |
| 3.5 Tratamento de água por adsorção .....   | 25 |
| 3.5.1. Adsorção em batelada .....   | 27 |
| 3.5.2 Adsorção em coluna de leito fixo .....  | 27 |
| 3.6 Adsorvente - Carvão ativado .....   | 38 |
| 3.7 Modificação do carvão ativado com nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos .....                    | 40 |
| 3.7.1 Nanopartículas de compostos de ferro .....  | 41 |
| 3.7.2 Nanopartículas de compostos de prata .....  | 42 |
| 3.8 Obtenção de NPs de compostos metálicos por síntese verde .....  | 44 |
| 3.8.1 Síntese verde a partir da folha da romã .....   | 47 |
| 3.8.2 Síntese verde a partir da folha da <i>Moringa oleifera</i> .....  | 47 |
| 3.9 Caracterizações dos materiais porosos .....   | 49 |
| 3.9.1 Potencial Zeta .....  | 49 |
| 3.9.2 Caracterização estrutural - Difratomia de raios-X (DRX) .....   | 50 |
| 3.9.3 Caracterização morfológica .....  | 51 |
| 3.9.4 Caracterização textural .....   | 54 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 57 |
| 4.2 Caracterização dos extratos .....   | 61 |
| 4.2.1 Compostos fenólicos dos extratos .....  | 61 |
| 4.3 Caracterização dos adsorventes .....  | 61 |
| 4.3.1 Potencial Zeta .....  | 62 |
| 4.3.2 Difração de raios-X (DRX) .....   | 62 |
| 4.3.3 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N <sub>2</sub> ) .....  | 63 |
| 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raio-X (EDX) ..... | 63 |

---

|  |     |
|--|-----|
| 4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....  | 64  |
| 4.3.6 Análise de metais lixiviados na água.....  | 64  |
| 4.4 Análises preliminares.....   | 64  |
| 4.4.1 Capacidade de adsorção de diclofenaco de sódio .....   | 64  |
| 4.4.2 Análises do potencial bactericida (método de difusão em ágar) .....                                    | 65  |
| 4.5 Análises de adsorção em batelada .....   | 66  |
| 4.5.1 Efeito do pH da solução .....  | 66  |
| 4.5.2 Cinética de adsorção.....  | 67  |
| 4.5.3 Estudo do equilíbrio de adsorção.....  | 67  |
| 4.5.4 Termodinâmica de adsorção.....   | 68  |
| 4.6 Ensaios de adsorção em coluna de leito fixo .....  | 68  |
| 4.6.1 Efeito da concentração da solução na curva de ruptura .....  | 69  |
| 4.6.2 Efeito da vazão da solução na curva de ruptura .....   | 70  |
| 4.7 Testes de inativação de <i>E. coli</i> .....   | 70  |
| 4.7.1 Cinética de inativação de <i>E. coli</i> .....   | 70  |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....   | 72  |
| 5.1 Testes preliminares.....   | 72  |
| 5.1.1 Capacidade de adsorção de diclofenaco de sódio .....   | 72  |
| 5.1.2 Análises do potencial bactericida (método de difusão em ágar) .....                                    | 77  |
| 5.2 Caracterização dos extratos .....  | 79  |
| 5.2.1 Compostos fenólicos dos extratos.....  | 79  |
| 5.3 Caracterizações dos materiais adsorventes .....  | 80  |
| 5.3.1 Potencial Zeta .....   | 81  |
| 5.3.2 Difração de raios-X (DRX).....   | 82  |
| 5.3.3 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio.....  | 85  |
| 5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raio-X (EDX)..... | 88  |
| 5.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....  | 90  |
| 5.3.6 Análise de metais lixiviados na água.....  | 93  |
| 5.4 Análises de adsorção em batelada .....   | 93  |
| 5.4.1 Efeito do pH da solução .....  | 94  |
| 5.4.2 Cinética de adsorção.....  | 95  |
| 5.4.3 Isoterma de adsorção.....  | 98  |
| 5.4.4 Termodinâmica de adsorção.....   | 102 |

---

|   |     |
|---|-----|
| 5.5 Análises de adsorção em coluna de leito fixo .....                          | 104 |
| 5.5.1 Efeito da vazão da solução na curva de ruptura .....                      | 104 |
| 5.5.2 Efeito da concentração da solução de entrada na curva de ruptura<br>..... | 107 |
| 5.6 Testes de inativação de <i>E. coli</i> .....                                | 109 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....   | 113 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....  | 115 |



## 1 INTRODUÇÃO

Um dos fatores mais importantes para a melhoria e proteção da saúde humana é o acesso à água potável. Grande maioria da população mundial ainda encontra dificuldades no acesso à água em quantidade e qualidade suficiente. A qualidade da água pode ser comprometida devido a uma série de fatores, como manutenção e monitoramento inadequado dos sistemas de tratamento de água, interrupções nos serviços, avarias na tubulação, entre outros. Tais fatores podem resultar em padrões de água potável com baixa qualidade, levando aos consumidores finais, riscos em relação aos contaminantes presentes na água, mesmo a partir de fontes de água tratada (Momba *et al.*, 2006).

Microcontaminantes orgânicos, tais como fármacos e perturbadores endócrinos, estão presentes em águas superficiais devido ao aumento do grau de poluição de corpos d'água pela atividade antrópica. Os fármacos são os compostos orgânicos de maior utilização em todo o mundo com enormes benefícios para toda a sociedade. O elevado consumo humano, assim como práticas veterinárias e industriais, geram a contaminação tanto da água superficial como subterrânea. A presença de fármacos no ambiente aquoso tem recebido grande atenção dos especialistas, uma vez que tais compostos em água representam um risco emergente, principalmente para a biota aquática, devido à capacidade desses compostos interferirem adversamente em diferentes organismos, ainda que em baixíssimas concentrações (Kümmerer, 2009). Os efeitos podem incluir interferência endócrina, genotoxicidade e, conseqüentemente alteração no comportamento metabólico e nas funções da espécie no ecossistema (Jørgensen e Halling-Sørensen, 2000)

As estações de tratamento de água (ETA) no Brasil são comumente projetadas para atingirem elevada eficiência de remoção de material particulado, bem como de microrganismos patogênicos. Entretanto, o tratamento convencional (coagulação, floculação, sedimentação ou flotação, filtração e desinfecção) empregado na maioria das ETA, não apresenta elevada eficiência na remoção de compostos dissolvidos ou de microcontaminantes orgânicos, demandando assim, estudos sobre novas técnicas e processos complementares de tratamento (Choi *et al.*, 2006; Yoon *et al.*, 2007). A eficiência de remoção dos microcontaminantes na ETA varia de acordo com a tecnologia utilizada e a substância a ser removida, mas os mecanismos normalmente envolvem a sua adsorção nos sólidos suspensos retidos nos decantadores e filtros de areia (Santos *et al.*, 2010). Fármacos como diclofenaco de sódio são apenas parcialmente removidos pelos processos convencionais de tratamento de água, demandando o estudo de tecnologias

complementares para sua remoção de águas contaminadas (Lima *et al.*, 2014).

Um processo que atende a essas necessidades é a adsorção em carvão ativado. O carvão ativado é um material à base de carbono, que não é verdadeiramente amorfo, mas possui uma estrutura microcristalina. Estes materiais têm sido usados como adsorvente excelente e versátil em várias aplicações, tanto na fase gasosa quanto na fase líquida, devido à sua porosidade altamente desenvolvida e estendido área de superfície aparente (Bansal e Goyal, 2005).

Os compostos metálicos podem ser impregnados na superfície do carvão ativado por técnicas normalmente utilizadas na preparação de catalisadores, como tratamento a vácuo (Park e Jang, 2003), impregnação seca (Silva *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2006) e impregnação com excesso de solvente (Silva *et al.*, 2003; Kumar *et al.*, 2004). Como o tratamento a vácuo implica em aumento dos custos de produção, as técnicas de impregnação seca e úmida são as mais indicadas.

Como uma alternativa ao uso de compostos químicos inorgânicos e sintéticos nos processos de impregnação de nanopartículas (NPs), o método verde é um método limpo, não tóxico e de baixo custo quando comparado com os métodos químicos na síntese de nanopartículas (Iravani, 2011). Extratos de plantas podem ser usados nos processos de síntese verde e podem atuar como agentes redutores e agentes de estabilização para o desenvolvimento de nanopartículas metálicas (Philip, 2009; Thakkar *et al.*, 2010).

Sendo assim, combinar as vantagens de carvão ativado com as propriedades das nanopartículas metálicas, mais a síntese verde, pode ser uma solução promissora para produzir novos materiais que atendam a uma extensa lista de aplicações.

## 2 OBJETIVO GERAL

Impregnação de nanopartículas contendo ferro e prata em carvão ativado pelo método de síntese verde a fim de melhorar suas propriedades adsorptivas para posterior utilização na remoção de diclofenaco de sódio.

### 2.1 Objetivos específicos

✓ Preparar meios porosos a partir da modificação da superfície do carvão ativado granular vegetal de coco de dendê por meio de impregnação de compostos de Ag e Fe, em diferentes concentrações utilizando o método de síntese verde.

✓ Avaliar o uso de extrato de folha de Romã e *Moringa oleifera* como agente redutor de compostos contendo metais Ag e Fe.

✓ Caracterizar os materiais obtidos, determinando suas características texturais, estruturais e morfológicas.

✓ Avaliar o potencial de adsorção dos materiais impregnados em relação ao diclofenaco de sódio em sistema batelada e em coluna de leito fixo.

✓ Avaliar o potencial dos carvões impregnados quanto às características microbiológicas.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Água

Do total de água disponível no planeta, estima-se que a parcela doce seja de apenas 2,53 % e que, desse valor, 68,70 % correspondem às geleiras e coberturas de neve, 31,01 % subterrâneas e 0,29 % correspondem às águas doces superficiais (Mays, 1996). Dessa pequena parcela de água doce disponível no mundo, estima-se que 13 % estejam no Brasil (Rosen, 2002). O Brasil possui condições climáticas e geológicas bastante favoráveis para a geração de grandes excedentes hídricos na extensa malha que o país possui, sendo observado que mais de 90 % do território nacional possui índice pluviométrico entre 1.000 e 3.000 mm ao ano (Braga *et al.*, 2006).

Com o rápido crescimento populacional e econômico, a demanda por recursos de água e alimentos cresceu consideravelmente. Em particular, a escassez de água é de grande preocupação para a sociedade, especialmente para países onde os recursos naturais de água são limitados. Por esta razão, a captação de águas pluviais urbanas, a exploração de águas subterrâneas, ou o uso de água recuperada são consideradas estratégias alternativas para atender a demanda de abastecimento de água potável e não potável (Fletcher *et al.*, 2008).

### 3.2 Contaminação das águas por *E. coli*

As águas pluviais, de superfície e subterrâneas, muitas vezes contêm uma grande variedade de microrganismos e produtos químicos poluentes associados a atividades antrópicas, a que representa uma séria ameaça para a saúde pública. Muitos estudos têm relatado que as bactérias patogênicas e vírus de animais e seres humanos infectados poderiam entrar no ambiente aquático através de resíduos ou fezes. Subsequentemente, a ocorrência destes microrganismos na água pode causar risco à saúde,

especialmente para águas tropicais, onde as condições do ambiente tendem a ser favoráveis ao crescimento dos mesmos (Tallon *et al.*, 2005; Savichtcheva e Okabe, 2006).

A exposição humana à água contaminada por material fecal é um importante mecanismo de transmissão de patógenos gastrointestinal. A contaminação de águas por coliformes termotolerantes é um assunto de Saúde Pública, sendo monitorada pela detecção de *E. coli* e outros microrganismos nos ambientes aquáticos e nos alimentos (Collin *et al.*, 2008).

Dentre as doenças de veiculação hídricas mais comuns, citam-se: febre tifoide e paratifoide, disenterias bacilar e amebiana, cólera, diarreia, poliomielite, hepatite e giardíase (Torres e Kudzielics, 1991). Entre estas diferentes etiologias, 25 % das infecções entéricas podem ser atribuídas a três agentes bacterianos e seus diferentes sorotipos: Shigella, Salmonella e *E. coli* (Zulpo *et al.*, 2006).

Estudos epidemiológicos têm relatado uma forte correlação entre as densidades de *E. coli* em água e o risco de doença gastrointestinal, fornecendo o suporte para a utilização desta bactéria como um indicador de contaminação fecal em sistemas de água doce (Wiedenmann *et al.*, 2006; Marion *et al.*, 2010).

No Brasil a *E. coli* é considerada um dos principais patógenos responsáveis por gastroenterite em crianças, e está especialmente associada a infecções entéricas causada pela água contaminada em grupos populacionais que não dispõem de sistema de saneamento, ou que apresentam vulnerabilidade como os idosos e crianças imunocomprometidos (Vieira *et al.*, 2010).

Há algum tempo, acreditava-se que a *E. coli* e outras coliformes termotolerantes, tais como os enterococos não sobreviviam no ambiente. Consequentemente, os níveis elevados de *E. coli* em águas superficiais têm sido frequentemente atribuídos à enxurrada, vazamento de sistema séptico, esgoto sem tratamento e escoamento urbano (Booth *et al.*, 2003).

Outros contaminantes emergentes, como produtos farmacêuticos, produtos de cuidados pessoais, pesticidas, hormônios sintéticos e de ocorrência natural, bem como alguns subprodutos usados na desinfecção,

a maioria deles considerado como desreguladores endócrinos, geralmente acabam no ciclo de águas residuais depois de seus usos industriais e domésticos. Portanto, eles podem ser detectados em estações de tratamento de efluentes, uma vez que as tecnologias convencionais de tratamento nem sempre são eficazes para a remoção desses contaminantes (Prieto-Rodríguez *et al.*, 2013).

Na União Européia, por exemplo, das mais de 100.000 substâncias químicas registradas, cerca de 30.000 a 70.000 são de uso diário. Além disso, aproximadamente 300 milhões de toneladas de compostos sintéticos utilizados anualmente em produtos industriais e de consumo são despejados em corpos d'água (Schwarzenbach *et al.*, 2006)

Normalmente as estações de tratamento de águas residuais convencionais não são capazes de remover inteiramente esses poluentes (Escher *et al.*, 2011). Consequentemente, tais componentes podem causar riscos ao meio ambiente, como a feminização de organismos, resistência microbológica e acumulação no solo, plantas e animais (Bolong *et al.*, 2009). Muitos destes contaminantes levantam consideráveis preocupações a nível toxicológico e público, especialmente quando valores de referência baseados na saúde humana não estão disponíveis.

Como consequência, a qualidade da água de superfície é significativamente variável e depende em grande medida dos seguintes fatores: (i) condições climáticas, tais como a intensidade da precipitação, período seco antecedente entre eventos de tempestade e evaporação, (ii) características de captação (incluindo captação de esgotos, tamanho de captação, uso do solo, densidade populacional da captação e deposição atmosférica), (iii) infraestrutura de drenagem, tais como canais/córregos separados ou combinados, tubos, idade, estouros de esgoto ou existência de fossas sépticas. Portanto, a compreensão em profundidade das fontes de poluição que afetam a qualidade das águas pluviais e subterrâneas urbanas é de importância crítica para melhorar os esforços de gestão de recursos hídricos para a preservação da qualidade da água, permitindo a ação de remediação para áreas contaminadas para ser operado de uma forma mais eficaz e eficiente (Tran *et al.*, 2015).

### 3.3 Contaminação da água por diclofenaco de sódio

Fármacos pertencem a uma classe emergente de contaminantes ambientais. A ocorrência destes compostos em ecossistemas aquáticos tem recebido crescente atenção nos últimos anos devido à sua natureza pseudo persistente (resultante da sua descarga contínua no ambiente) e potencial atividade biológica. Diversos estudos mostraram que eles podem ter um impacto negativo sobre os organismos vivos e aos ecossistemas (Boxall *et al.*, 2003; Fent *et al.*, 2006).

Foi relatado que o nível destes poluentes aumentou significativamente nas estações de tratamento de águas (residual, efluentes, superficial, esgoto, subterrâneas) ou mesmo a água potável (Dai *et al.*, 2011). Além das indústrias farmacêuticas, urina e fezes humanas são relatadas como sendo fontes adicionais importantes e significativas ao aumento da carga de produtos farmacêuticos nas águas residuais municipais de esgotos, já que cerca de 70 % de fármacos consumidos são excretados na urina humana, como ingredientes ativos e metabolitos (Joss *et al.*, 2005; Lienert *et al.*, 2007).

Entre inúmeros fármacos frequentemente detectados em fontes de água potável e efluentes de águas residuais, o diclofenaco é um micropolvente representativo, que é facilmente liberado no ambiente e é detectado com frequência em água potável (Feito *et al.*, 2010; Santos *et al.*, 2010). Estudos anteriores relataram que o diclofenaco pode causar efeitos adversos, tais como tumores da tireoide e alterações hemodinâmicas com a exposição humana crônica (Collier, 2007; Schriks *et al.*, 2010).

Diclofenaco é um fármaco ácido que pertence à família de drogas anti-inflamatórias não esteroides. Esta droga é amplamente utilizada no alívio da dor e inflamação, tratamento de artrite reumatóide, osteoartrite, lesões musculoesqueléticas, prevenção da miiose intra-operatória durante a extração de catarata, tratamento da inflamação após tratamento de cirurgia de olhos a laser e o alívio dos sinais oculares, conjuntivite alérgica e analgesia pós-cirurgia na medicina humana e veterinária. Portanto, o diclofenaco é um dos 10 compostos mais comumente encontrados em ambientes aquáticos, devido a seu alto nível de consumo e a sua porcentagem de remoção no tratamento

convencional de águas residuais (ETAR) pode ser menos do que 20 % (Iliescu *et al.*, 2004; Sotelo *et al.*, 2014).

Neste contexto, uma nova alternativa para os processos de tratamento de água, a fim de melhorar a remoção desses contaminantes é necessária. A filtração por membrana, processos de oxidação avançada (ozonização e de oxidação) e adsorção tem sido proposta para a remoção dos produtos farmacêuticos a partir do meio aquoso. Embora a oxidação avançada possa ser eficaz para a remoção de contaminantes emergentes, porém estes tratamentos podem levar a altos custos econômicos e a formação de intermediários de oxidação maioritariamente desconhecidos (Coelho *et al.*, 2009).

A adsorção é conhecida como uma técnica eficaz de tratamento para a remoção de micropoluentes orgânicos, tais como produtos farmacêuticos e pesticidas (Adams *et al.*, 2002; Westerhoff *et al.*, 2005; Snyder *et al.*, 2007). Adsorventes convencionais e alternativos têm, assim, sido amplamente estudados em relação às remoções de micropoluentes.

Nam *et al.* (2015) estudaram as propriedades de adsorção de óxido de grafeno (GO) na remoção de diclofenaco de sódio. Os ensaios cinéticos foram realizados com 100 mg L<sup>-1</sup> da solução de diclofenaco para 10-100 mg L<sup>-1</sup> de GO, o equilíbrio foi encontrado em 24 h de tempo de contato, as soluções de teste foram analisadas em equipamento HPLC e obteve-se remoção de 50 % da concentração inicial de diclofenaco. Os resultados para os compostos foram ajustados para os modelos Freundlich e de Langmuir, apresentando melhor ajuste para Freundlich.

Jodeh *et al.* (2015) compararam carvão ativado proveniente de *Cyclamen persicum* (CTAC) ativado de diferentes formas e carvão ativado Eucarbon (vendido em farmácias) no estudo de adsorção de solução de diclofenaco de sódio. O carvão ativado produzido a partir de *C. persicum* apresentou boa percentagem de remoção atingindo 45 %, com maior capacidade de adsorção para o carvão ativado com cloreto de zinco. O modelo de equilíbrio de Freundlich descreve a isoterma de adsorção de diclofenaco no CTAC mais eficientemente do que o modelo de Langmuir.

Hasan *et al.* (2015) investigaram estruturas metal-orgânicas a base de zircônio (Zr) puro e funcionalizado com NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> como adsorvente para



remoção de diclofenaco de sódio (5 mg de adsorvente para 50 mL de solução), analisados por espectrofotometria de absorvância UV, obtendo capacidades máximas de adsorção de 189 e 263 mg g<sup>-1</sup> para zircônio puro e funcionalizado respectivamente.

Antunes *et al.* (2012) usaram bagaço de uva como adsorvente alternativo na descrição da cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo de adsorção de diclofenaco de sódio (5 mg de adsorvente, 25 mL de solução de diclofenaco de sódio 5, 10, 15, 20 e 30 mg L<sup>-1</sup>) analisados por espectroscopia de absorção UV, obtendo-se o máximo de adsorção de 23,77 mg g<sup>-1</sup>.

Álvarez *et al.* (2015) avaliaram diferentes xerogéis de carbono para adsorção de diclofenaco de sódio e cafeína com uma concentração da solução inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>, obtendo valor máximo de capacidade de adsorção de 182,5 e 80,0 mg g<sup>-1</sup> para cafeína e diclofenaco respectivamente.

Como foi relatado extensivamente na literatura, adsorção tem sido amplamente considerada como uma tecnologia altamente eficaz para tratamento de água contaminada, de modo a remover diclofenaco de sódio a partir de águas residuais.

### 3.4 Tratamento de água

A água contaminada não é adequada para consumo, causando inúmeras doenças ao ser humano. Esta contaminação pode ocorrer por diferentes meios: esgotos lançados em rios, lagos, aterros sanitários, defensivos agrícolas que escoam com a chuva nos rios e lagos e as indústrias que usam os rios como depósito de seus resíduos tóxicos. Por esse motivo deve receber tratamento antes do consumo (Embrapa, 1994; Abd Gani *et al.*, 2010).

O tratamento convencional inclui várias etapas, como coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação (Bernardo e Dantas, 2005). Uma vez que o tratamento utiliza produtos químicos, podem permanecer resíduos acima do permitido na água final, implicando prejuízos para a saúde do consumidor. Desta forma, todas as

etapas devem ser monitoradas para garantir que o produto final atenda às normas e ao padrão de potabilidade.

Para controlar a qualidade da água, órgãos governamentais de diversos países emitem portarias especificando padrões de potabilidade para determinados parâmetros. A legislação brasileira determina que os padrões de qualidade da água destinada ao consumo humano deve seguir a Portaria 2914/2011 consolidada pela Portaria de consolidação 5/2017 e pela ABNT NBR 16098:2012 (Brasil, 2011), emitida pelo Ministério da Saúde, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Essa legislação determina que a água destinada ao abastecimento da população humana deve atender às características de qualidade que estejam de acordo com os valores permissíveis dos parâmetros químicos, físicos, organolépticas e microbiológicos. Especificamente na área da microbiologia, estabelece que sejam determinados na água, para aferição de sua potabilidade, a presença de coliformes totais e termo tolerantes ou *E. coli*, a contagem de bactérias heterotróficas, cistos de *Giardia lamblia* e oocistos de *Cryptosporidium spp* (Brasil, 2011)

### 3.5 Tratamento de água por adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorbatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente. Em contrapartida a remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (Masel, 1996).

Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à mesma, para dentro, e que deve ser balanceada. A tendência a neutralizar essa força gera uma energia superficial, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato. Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à

existência de forças atrativas, como ligações de hidrogênio, ligações covalentes, interações dipolo-dipolo, forças de Van der Waals, ligações eletrostáticas, dentre outras (Camargo *et al.*, 2005).

Segundo Gomide (1988), a união entre o sólido adsorvente e o adsorbato poderá ser fraca e o processo pode ser invertido com facilidade, de modo a liberar a substância adsorvida. Este tipo é chamado de adsorção física (ou fisissorção), caracterizada por forças de Van der Waals, e é resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas. Desse modo, a molécula adsorvida não reage com o adsorvente nem se dissolve no seu interior, não sofrendo assim nenhuma alteração em sua natureza química, o que faz com que permaneça inteiramente sobre a superfície do poro. Dessa forma, a fisissorção é um processo reversível, podendo envolver a deposição de mais de uma camada sobre a superfície do adsorvente.

Em outras situações, a união é tão forte que a adsorção apresenta as características de uma reação química. Este tipo de processo chama-se adsorção ativada ou quimissorção. Ocorre geralmente de forma irreversível e é resultado de uma interação intensa, em que há formação de ligações químicas entre as moléculas da superfície do adsorvente e adsorbato, ocorrendo transferência de elétrons. O calor de adsorção envolvido é semelhante aos calores de reação, a adsorção ocorre em uma monocamada e temperaturas mais elevadas favorecem a adsorção, pois a variação de entalpia é positiva, o que caracteriza um processo endotérmico (Ruthven, 1984).

Em condições favoráveis, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente. Porém, enquanto a quimissorção usualmente requer energia para ocorrer, ou seja, é um processo endotérmico, a fisissorção é acompanhada por uma diminuição na energia livre de Gibbs e entropia do sistema, sendo, desse modo, um processo exotérmico (Dąbrowski, 2001).

Para entender melhor as principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção, a Tabela 1 faz uma comparação entre esses dois tipos de adsorção.

**Tabela 1 Principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.**

| <b>Fisissorção</b>  | <b>Quimissorção</b>   |
|---|---|
| Causada por forças de Van der Waals   | Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes                                   |
| Não há transferência de elétrons  | Pode haver transferência de elétrons  |
| Energia de adsorção de 2 a 6 kcal/mol   | Calor de adsorção de 10 a 200 kcal/mol  |
| Fenômeno geral para qualquer espécie  | Fenômeno específico e seletivo  |
| A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção | A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e temperatura acima a da adsorção |
| Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica                                | Formação de monocamadas   |
| Acontece somente abaixo da temperatura crítica  | Acontece também a altas temperaturas (precisa de ionização para liberação de calor)       |
| Lenta ou rápida   | Lenta   |
| Adsorvente quase não é afetado  | Adsorvente altamente modificado na superfície   |

Fonte: (Foust *et al.*, 1982)

O estudo de adsorção pode ser conduzido por dois métodos: adsorção em batelada ou em coluna de leito fixo.

### 3.5.1. Adsorção em batelada

Nos sistemas em batelada, a alimentação e a retirada de produtos são realizadas de uma só vez, no início e ao final do tempo de processo, respectivamente. Assim, o processo ao longo da batelada se comporta como um sistema fechado. Normalmente, esta estratégia de operação é usada para produzir pequenas quantidades de especialidades químicas, produtos sazonais ou feitos por encomenda (Felder e Rousseau, 1986).

### 3.5.2 Adsorção em coluna de leito fixo

Embora os estudos de adsorção em batelada forneçam informações úteis sobre a aplicação da adsorção à remoção de constituintes

específicos, os estudos de coluna de leito fixo fornecem uma abordagem mais prática deste processo, visando principalmente aplicações industriais (Dwivedi *et al.*, 2008).

No leito fixo, há continuamente, a passagem de massa de adsorbato através das fronteiras do processo através das correntes de entrada e de saída, de forma que o equilíbrio completo entre o soluto na solução e a quantidade adsorvida nunca é estabelecido em um dado estágio. O equilíbrio tem que ser estabelecido continuamente em cada tempo. Desta forma o processo se comporta como um sistema aberto (Felder e Rousseau, 1986).

O contaminante a ser removido pode ser introduzido no interior da coluna como fluxo ascendente (o fluido é introduzido pela base da coluna) e fluxo descendente (o fluido é alimentado pelo topo da coluna). O fluxo ascendente é mais comumente utilizado, por apresentar como vantagem a diminuição na perda de carga e a minimização de caminhos preferenciais. No início do processo de adsorção em colunas de leito fixo, a concentração do adsorbato varia entre a fase sólida e o fluido no decorrer do tempo de contato no interior do leito (McCabe *et al.*, 2001).

As concentrações na fase fluida e sólida variam com o tempo e com a posição no leito. No início do leito ocorre a maior parte da transferência de massa, onde o fluido inicialmente entra em contato com o adsorvente. Com o passar do tempo, o sólido próximo ao início do leito está praticamente saturado e a maior parte da transferência de massa passa a ocorrer mais distante da região inicial do leito. A região onde a mudança de concentração ocorre é chamada de Zona de Transferência de Massa (ZTM) (McCabe *et al.*, 2001).

A ZTM é um parâmetro que reflete a proximidade do processo real ao ideal. Quanto menor o valor de ZTM mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando um melhor aproveitamento do leito até o ponto de ruptura e, conseqüentemente, maior eficiência do processo (McCabe *et al.*, 2001).

O desempenho de uma coluna está relacionado com o comprimento e com a forma ZTM que se desenvolve entre a seção da coluna que está saturada e a seção que ainda contém adsorvente não saturado e pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a

concentração do soluto muda de 90 % para 10 % do seu valor de entrada. No início do processo, o adsorvente é atingido com uma alta concentração de sorbato (Gong *et al.*, 2015).

É necessário analisar a curva de ruptura para avaliar a eficiência da adsorção em coluna de leito fixo. A determinação experimental deste parâmetro é muito dependente das condições operacionais da coluna, como a taxa de fluxo, a concentração de entrada e a altura do leito. A curva de ruptura mostra o comportamento de carga do composto a ser removido da solução em um leito fixo e geralmente é expresso como a relação entre a concentração de saída e a concentração de entrada  $C/C_0$  em função do tempo ou volume do efluente para uma altura de leito dada (Aksu e Gönen, 2004; Kavianiinia *et al.*, 2012).

Na Figura 2 pode ser visto a curva de ruptura para um caso ideal e para um caso real de acordo com as situações descritas acima.

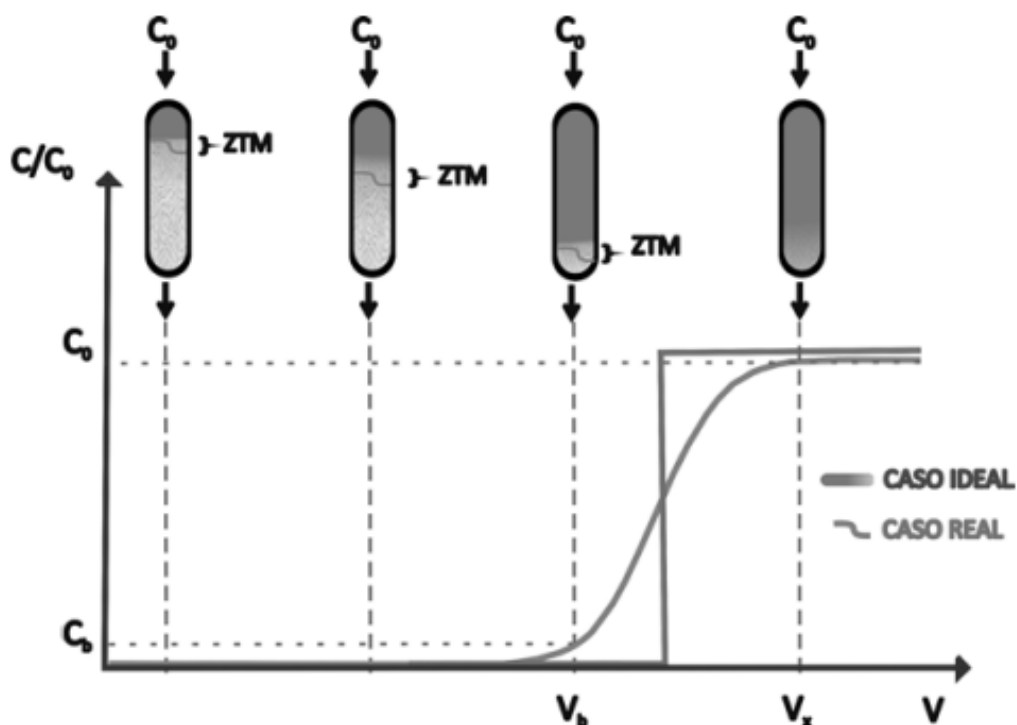


Figura 1 Representação esquemática da curva de ruptura em coluna de leito fixo.  
Fonte: (Do Nascimento *et al.*, 2014)

Para melhor avaliar o processo de adsorção em coluna de leito fixo é necessário calcular alguns parâmetros em função de dados coletados experimentalmente. A capacidade total do leito ( $t_t$ ) é dada pela Equaç

capacidade total do soluto no leito fixo, para uma determinada concentração e vazão de alimentação, pode ser obtida pelo cálculo da área abaixo da curva de ruptura, dada pela Equação 1.

$$q_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (1)$$

A quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ), ou também conhecida como capacidade máxima do leito, é calculada pela quantidade total de soluto adsorvido ( $qt$ ) por massa de adsorvente ( $m$ ), conforme Equação 2.

$$q_e = \frac{q_t}{m} \quad (2)$$

A quantidade total de adsorbato enviado ao leito no final do tempo de alimentação ( $Wt$ ) é calculada pela Equação 3.

$$W_T = \frac{C_0 Q t_s}{1000} \quad (3)$$

Em que  $C_0$  é a concentração de alimentação do leito ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q$  a vazão de alimentação ( $\text{mL min}^{-1}$ ) e  $t_s$  o tempo de saturação do leito (min).

O cálculo da porcentagem total de remoção do leito ( $Y$ ) pode ser feito relacionando a quantidade total de adsorbato enviado ao leito no final do tempo de alimentação ( $Wt$ ) com a quantidade de soluto adsorvida no leito ( $qt$ ):

$$Y = \frac{q_t}{W_t} \cdot 100 \quad (4)$$

A altura do leito não utilizável ou ZTM depende da velocidade do fluido, do tipo de adsorvente, do diâmetro da coluna e da concentração da solução de alimentação. A ZTM é calculada pela Equação 5.

$$ZTM = H_T - H_{U=H_T} \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) \quad (5)$$

### 3.4.3 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é de fundamental importância para a compreensão dos mecanismos envolvidos no processo. A cinética de adsorção descreve a velocidade com as quais as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade e etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). Os mecanismos de transferência de massa presentes no processo de adsorção são os seguintes: 1) Difusão do soluto através de um filme estagnado ou camada líquida ao redor da partícula adsorvente; 2) Adsorção do soluto na superfície do adsorvente; 3) Difusão do soluto nos poros do adsorvente (Fogler, 1999).

Existem diferentes modelos que podem representar a cinética do processo de adsorção. Entre os principais e mais utilizados, pode-se citar os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem. Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação pseudoprimeira ordem apresentada na Equação 6 (Gulnaz *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (6)$$

Em que:

$k_1$  é a constante de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_t$  é a quantidade de adsorbato que foi adsorvido em um tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$q_e$  é a capacidade de adsorção do sistema no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

A equação da cinética de pseudossegunda ordem é expressa na forma da equação 7 (Aksu, 2001; Gulnaz *et al.*, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$



Em que:

$k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$q_t$  é a quantidade adsorvida no instante  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

#### 3.4.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; pode estimar a quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (Moreno-Castilla, 2004).

As isotermas de adsorção fornecem a relação de equilíbrio entre as fases líquidas e sólidas, necessárias para a resolução dos modelos cinéticos. Além disso, a partir da isoterma é possível determinar os parâmetros envolvidos na adsorção, para tanto, faz-se necessário encontrar a isoterma que melhor descreve os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente (McCabe *et al.*, 2001). As isotermas de adsorção podem ser irreversíveis, favoráveis, linear ou desfavoráveis, como pode ser observado na Figura 2.

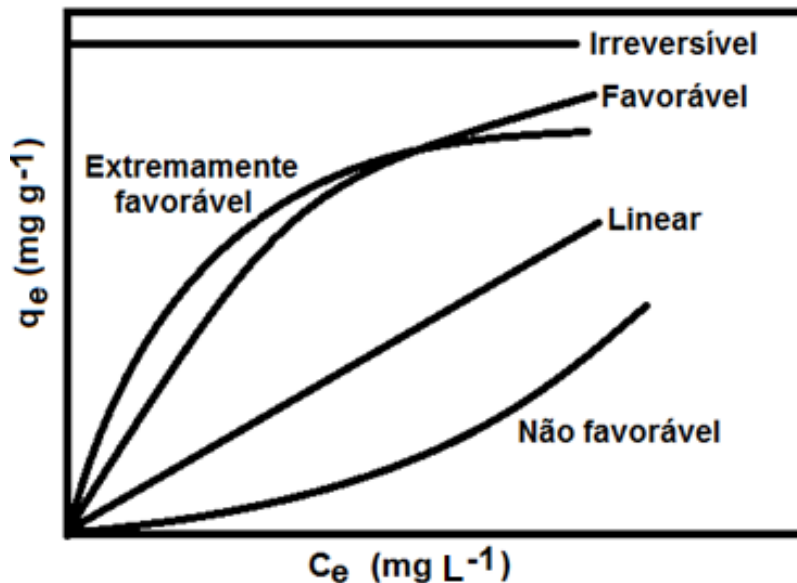


Figura 2 Tipos de isotermas (McCabe *et al.*, 2001).

Existem vários modelos que descrevem as isoterms de adsorção e dentre estes, os mais conhecidos são o modelo de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson, Toth e Temkin, que serão discutidos a seguir.

A isoterma de Langmuir é a mais simples e usada na maioria dos processos, sendo um modelo teórico que considera que a adsorção ocorre em monocamada. Este modelo, normalmente, traz bons resultados quando a natureza de interação do adsorbato com a fase sólida é química, porém, devido a sua base teórica simples, não se ajusta à maioria dos processos de adsorção física (McCabe *et al.*, 2001).

A equação de Langmuir é baseada em quatro importantes considerações. Primeiro, assume-se que a adsorção ocorre em um número fixo de sítios com localização bem definida na superfície. Segundo, que a cada sítio pode-se ligar apenas uma molécula da espécie adsorvida. Terceiro, assume-se que a energia de adsorção (isto é, a força de ligação criada entre a superfície e a espécie adsorvida) é a mesma em todos os sítios e, quarto, assume-se que não há forças de interação entre moléculas adsorvidas adjacentes. Devido à existência de um número fixo de sítios por unidade de massa de adsorvente, a adsorção somente pode ocorrer até que todos estes estejam ocupados. Isto corresponde à condição de uma monocamada molecular completa de

cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente; portanto, assume-se que multicamadas não ocorrem (Ruthven, 1984; Cooney, 1998).

A representação matemática deste modelo, para um sistema monocomponente, é dada pela Equação 8:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_0}{1 + b C_0} \quad (8)$$

Em que:

$q_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvente na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_0$  é a concentração de equilíbrio do adsorbato em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$q_{\max}$  é a constante empírica que indica a capacidade máxima de adsorção na monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$b$  é a constante relacionada à energia livre de adsorção.

Um dado importante fornecido pela isoterma de Langmuir é o parâmetro  $R_L$ , que relacionado com a constante de afinidade de Langmuir ( $b$ ), por meio da Equação 9, fornece o grau de afinidade do soluto pelos sítios do material adsorvente. A avaliação do parâmetro  $R_L$  é feita de acordo com a Tabela 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (9)$$

**Tabela 2 Avaliação do parâmetro  $R_L$** 

| Fator de Separação<br>( $R_L$ ) | Tipo de Isotherma                 |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| $R_L = 0$                       | Processo irreversível             |
| $0 < R_L < 1$                   | Processo favorável à adsorção     |
| $R_L = 1$                       | Processo linear                   |
| $R_L > 1$                       | Processo não favorável à adsorção |

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico baseado na adsorção em multicamadas sobre superfícies heterogêneas e corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção (Suzuki, 1990). 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. O modelo de Freundlich pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície. No entanto, para o caso de formação de monocamada, esta equação não estabelece a exigência de valor constante relacionado à completa cobertura para elevadas concentrações de equilíbrio, de forma que valores de massa do adsorvente aumentam conforme o aumento da concentração inicial, criando a possibilidade de falha de ajuste experimental dos dados para casos em que as concentrações de equilíbrio são elevadas (Atkins e De Paula, 2009).

A Equação 10 apresenta a equação de Freundlich:

$$q_e = K_{ad} C_0^{1/n} \quad (10)$$

Em que:

$q_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio na fase sólida ( $\text{mg g}^{-1}$  ou  $\text{mol g}^{-1}$ ).

$C_0$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mol L}^{-1}$ )

$K_{ad}$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $n$  são as constantes da isoterma de Freundlich.

O modelo de Sips também chamado modelo de Langmuir-Freundlich deriva do comportamento limitante da equação. Para baixas concentrações, a equação reduz ao modelo de Freundlich, não seguindo a lei de Henry. Da mesma forma, a altas concentrações de adsorbato, o modelo reduz à isoterma de Langmuir, assumindo uma adsorção em monocamada (Ho *et al.*, 2002)

A Equação 11 apresenta a equação de Sips

$$q = q_{m\acute{a}x} \left[ \frac{b_S(C^*)^{n_S}}{1+b_S(C^*)^{n_S}} \right] \quad (11)$$

Em que:

$b_S$  (L mg<sup>-1</sup>) é constantes de afinidade de Sips.

$n_S$  é a constante adimensional de Sips

A isoterma de Redlich-Peterson incorpora os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich dentro de uma equação simples, sendo semelhante com a equação de Sips.

A Equação 12 apresenta a equação de Redlich-Peterson

$$q = q_{m\acute{a}x} \left[ \frac{b_{RP}C^*}{1+b_{RP}(C^*)^{n_{RP}}} \right] \quad (12)$$

Em que:

$b_{RP}$  (L mg<sup>-1</sup>) é constantes de afinidade de Redlich-Peterson.

$n_{RP}$  é a constante adimensional de Redlich-Peterson

A isoterma de adsorção de Toth é um modelo empírico, derivado de um estudo de equilíbrio gás-sólido. Este modelo possui três parâmetros e como a isoterma de Langmuir, pode ser utilizada em equilíbrio líquido-sólido. Esse modelo verifica se a superfície é heterogênea do ponto de vista energético.

A Equação 13 apresenta a equação de Toth

$$q = q_{m\acute{a}x} \left[ \frac{b_T C^*}{(1+b_T(C^*)^{n_T})^{1/n_T}} \right] \quad (13)$$

Em que:

$b_T$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) é a constantes de afinidade de Toth.

$n_T$  é o parâmetro de heterogeneidade de Toth.

O modelo de Temkin assume que, devido às interações entre adsorvente-adsorbato, o calor de adsorção das moléculas diminui linearmente com o aumento das camadas na superfície do sólido. Nesse modelo, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação, até atingir uma energia de ligação máxima (Temkin e Pyzhev, 1940).

A Equação 14 apresenta a equação de Temkin.

$$q = \frac{RT}{k_T} \ln A_T C_0 \quad (14)$$

Em que:

$k_T$  ( $J \text{ mol}^{-1}$ ) é a constante de Temkin relacionada ao calor de adsorção;

$A_T$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio isotérmica relacionada à máxima energia de ligação;

$R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

$T$  é a temperatura da solução (K).

Neste trabalho, as isotermas de Langmuir e Freundlich foram escolhidas para representar os dados de equilíbrio.

### 3.4.1.3 Estudo de termodinâmica de adsorção

O estudo termodinâmico de um processo de adsorção fornece informações fundamentais a respeito do processo, como a espontaneidade do processo, a contribuição entrópica e entálpica para o processo, dentre outras.

Na prática, o estudo termodinâmico de um processo de adsorção envolve a determinação e cálculo dos parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ), calculadas pelas Equações 15, 16 e 17 (Saucier C. *et al.*, 2015).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (15)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (16)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (17)$$

No qual  $\Delta G^\circ$  é a variação de energia livre de Gibbs,  $\Delta H^\circ$  é a variação de entalpia,  $\Delta S^\circ$  é a variação de entropia, R é a constante universal dos gases ideais ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T é a temperatura absoluta em kelvin e  $k_d$  é a coeficiente de distribuição.

O valor de  $k_d$  é calculado pela Equação 18

$$k_d = \frac{q_e}{C_0} \quad (18)$$

Quanto mais negativo o valor de  $\Delta G^\circ$ , mais espontâneo e favorável é o processo. Se  $\Delta G^\circ$  for positivo, o processo é considerado não espontâneo. Por sua vez, a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) indica se o processo como um todo é exotérmico (valor negativo) ou endotérmico (valor positivo) (Tran *et al.*, 2016).

Os valores positivos de  $\Delta S^\circ$  refletem o aumento da aleatoriedade na interface líquido-sólido durante a adsorção, enquanto que valores negativo implica no fato das moléculas diminuírem sua aleatoriedade, aumentando a interação do adsorbato com o adsorvente (Liu, 2009).

### 3.6 Adsorvente - Carvão ativado

Carvão ativado é um material a base de carbono, que não é verdadeiramente amorfo, mas tem uma estrutura microcristalina. Devido a sua porosidade altamente desenvolvida e área de superfície aparente estendida, estes materiais têm sido utilizados como um excelente adsorvente e versátil em diversas aplicações tais como separação e purificação de líquidos e gases,

recuperação de solventes e de descoloração, suporte de catalisador, supercondensados, eletrodos, processo de armazenamento de gás e engenharia biomédica, entre outros (Kubota *et al.*, 2009; Bedia *et al.*, 2010; Yorgun e Yıldız, 2015).

A capacidade de adsorção do carvão ativado é geralmente atribuída ao seu volume de poro interno, que pode ser distribuído por todo o sólido como poros que variam em largura de microporos a macroporos. O processo de adsorção depende do tamanho de poro e do tipo de ativação do carvão. Quando o tamanho do poluente é igual ao tamanho dos poros do carvão ativado a eficiência de adsorção aumenta (Huang, Y. *et al.*, 2014).

O volume dos poros em carvão ativado geralmente é definido como sendo superior a  $0,2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e a área da superfície interna é maior do que  $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , medida pela equação Brunauer-Emmett-Teller (BET). As propriedades físico-químicas do material e seu comportamento adsorvente dependem altamente da natureza da matéria-prima utilizada na produção do carvão.(Bansal e Goyal, 2005).

Materiais orgânicos, ricos em carbono, principalmente madeira, casca de coco, turfa, subprodutos agrícolas, tais como caroços de frutas, cascas de sementes, palha e talos entre outros podem ser usados como materiais precursores para a preparação de carvão ativado (Unnithan e Anirudhan, 2001; Dakiky *et al.*, 2002; Oliveira, E. A. *et al.*, 2005; Sumathi *et al.*, 2005; Sarin e Pant, 2006; Torrellas *et al.*, 2015).

Esse material pode ser produzido através de ativação física e química. Na ativação física, existem duas etapas: etapa de carbonização e etapa de ativação. A matéria-prima é primeiro carbonizada sob atmosfera inerte e em seguida o carvão resultante é ativado em alta temperatura por vapor ou dióxido de carbono. Na ativação química, a matéria-prima é impregnada com um reagente de ativação e aquecida em atmosfera inerte (Mohan e Pittman Jr, 2006; Aravindhan *et al.*, 2009).

Considerando as propriedades anteriormente citadas do carvão ativado, atualmente vem sendo pesquisada a possibilidade de melhorar/modificar sua capacidade adsorvente por diferentes métodos, entre eles, o uso da nanotecnologia.



### 3.7 Modificação do carvão ativado com nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos.

A nanociência foi estabelecida recentemente como uma nova ciência interdisciplinar. Ela pode ser definida como um conjunto de conhecimentos sobre as propriedades fundamentais de estruturas em dimensão nanométrica (Sergeev, 2003; Sergeev e Shabatina, 2008).

O prefixo "nano" indica um bilionésimo ou  $10^{-9}$  unidades e a natureza desta será determinada pela palavra que sucede. É amplamente aceito que as nanopartículas são aglomerados de átomos na faixa de tamanho de 1-100 nm (Williams, 2008).

Nanopartículas de metal podem ser preparadas por duas vias, a primeira é uma abordagem física que utiliza vários métodos tais como a evaporação/condensação e ablação por laser. A segunda é uma abordagem química na qual os íons de metal na solução são reduzidos em condições que favorecem a formação subsequente de aglomerados ou agregados de metal na escala nanométrica (Khomutov e Gubin, 2002; Oliveira, M. M. *et al.*, 2005).

A impregnação em meios porosos visa melhorar as propriedades já existentes, como o reforço na sua capacidade de oxidação catalítica, promover a interação entre o carvão ativado e o agente de impregnação para aumentar a capacidade de adsorção, bem como para impulsionar a capacidade do carvão ativado como transportador poroso inerte. Este último é especialmente significativo, uma vez que o material impregnado pode ser distribuído ao longo da superfície, tornando o carvão ativado mais acessível a outros reagentes. Em algumas aplicações, os agentes de impregnação estão presentes nas formas de hidróxidos, carbonatos, cromatos ou nitratos através da qual o carvão ativado impregnado deve ser submetido a um tratamento térmico em temperaturas elevadas para decompor os ânions (Yin *et al.*, 2007).

Os métodos tradicionais para a impregnação e precipitação de compostos metálicos na superfície do carvão ativado, geralmente envolvem uma etapa de alta temperatura de calcinação para converter o precursor para o componente ativo. Em alguns casos, a alta temperatura de calcinação pode

induzir a aglomeração das nanopartículas metálicas sobre o suporte, em particular para o metal não interagir ou interagir fracamente com o suporte (Goscianska *et al.*, 2012).

### 3.7.1 Nanopartículas de compostos de ferro

Desde o início de 1990, as nanopartículas de ferro têm atraído interesse para remediação e tratamento de água contaminada por poluentes orgânicos ou inorgânicos, devido à maior reatividade intrínseca de seus locais de superfície (Zhang *et al.*, 2011). Os óxidos de ferro podem ser facilmente sintetizados e apresentam elevada área superficial, são usados na preparação de diferentes adsorventes para adsorção de cátions, ânions, componentes orgânicos, entre outras substâncias presentes em águas contaminadas (Kobayashi *et al.*, 2008; Gulshan *et al.*, 2009)

O principal motivo da modificação de adsorventes com ferro é devido à ampla aplicação dos óxidos de ferro para a degradação e tratamento de diversos poluentes tóxicos e produtos químicos perigosos no solo, ar e água. Alguns compostos à base de ferro, tais como hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), são fotoativos, e muitos compostos orgânicos não-biodegradáveis, tais como fenóis, corantes e pesticidas, são decompostos nas superfícies de materiais contendo óxidos de ferro sob UV e luz solar no meio ambiente (Feng e Nansheng, 2000; Devipriya e Yesodharan, 2005; Karunakaran e Senthivelan, 2006).

Merkache *et al.* (2015) sintetizaram KIT-6 (material mesoporoso com estrutura em 3D) com diferentes concentrações de ferro por síntese hidrotérmica, em temperatura de até 550° C. Os desempenhos catalíticos destes materiais foram testados para hidrogenação de dióxido de carbono e conversão de metilciclopentano. Os resultados mostram que os catalisadores tiveram suas atividades catalíticas aumentadas significativamente com o aumento do teor de ferro.

Liu *et al.* (2010) desenvolveram um carvão ativado modificado com ferro utilizando casca de *Trapa natans* L. (castanha de água), a partir da

mistura de cloreto férrico ao carvão (3,76 %) e posterior secagem a 100° C. O carvão foi então avaliado quanto a sua capacidade para adsorver Cr (VI) em solução aquosa. Em comparação com carvão puro exibiu uma maior eficiência de remoção e capacidade de adsorção.

Kadirova *et al.* (2014) modificaram carvão ativado comercial com ferro através de tratamento térmico a 155° C ou 250° C. Os adsorventes produzidos foram usados para adsorção de azul de metileno, onde pode-se observar que a impregnação causou diminuição dos valores de área superficial, e conseqüentemente a capacidade de adsorção e a constante de velocidade de fotodegradação foi diminuída, porém, mesmo com a diminuição de poros, o processo foi eficiente.

Quintanilla *et al.* (2007) desenvolveram carvões ativados impregnados com 2,5 % de Fe por meio da mistura desses carvões com soluções de nitrato de ferro e posterior secagem a temperaturas de até 200° C. Os materiais obtidos apresentaram potencial para oxidação catalítica de fenol.

### 3.7.2 Nanopartículas de compostos de prata

A prata é um agente antibacteriano, inorgânico, utilizada durante séculos e é capaz de matar microrganismos patogênicos causadores de doenças. Ela tem um potencial significativo para uma ampla gama de aplicações biológicas, tais como a prevenção de infecções, cicatrização de feridas, propriedades anti-inflamatórias e utilização como um agente antibacteriano para as bactérias resistentes aos antibióticos. Os íons de prata e os seus compostos são altamente tóxicos para os microrganismos exibindo fortes efeitos biocidas em muitas espécies de bactérias, porém, apresenta baixa toxicidade para as células animais (Cheng *et al.*, 2014).

Zhao *et al.* (2013) modificaram carvão de coco com diferentes concentrações de solução de CH<sub>3</sub>COOAg a vácuo por 60 min a 25° C, em seguida os carvões obtidos foram calcinados a 500° C durante 2 h sob uma atmosfera de nitrogênio. A eficácia antibacteriana dos materiais em relação a *E. coli* foram avaliadas pelo método da contagem em placa. A eficiência

bacteriana aumentou com a concentração de Ag, com 100 % de inibição de *E. coli* após 45 min.

Ortiz-Ibarra *et al.* (2007) aderiram prata na superfície do carvão ativado de casca de coco utilizando um reator de coluna eletroquímico variando a corrente de 0,05 a 0,84 A. Prata eletro depositado em amostras de carvão foi testada para água contaminada com quantidades diferentes de *E. coli*. A atividade antimicrobiana em direção *E. coli* indicaram reduções de até 7 ordens de magnitude no log UFC mL<sup>-1</sup> em apenas 10 minutos de tempo de contato e para teores de prata de 2,47 % em peso.

Park e Jang (2003) impregnaram prata em fibras de carvão ativado (lavadas com acetona a 8° C) a vácuo durante 48 h e secos em forno de vácuo a 85° C durante 24 h. O material obtido foi testado para avaliar o efeito antibacteriano contra *Staphylococcus aureus* (Gram-positivo e virulência) e *E. coli* (Gram-negativo e a virulência), utilizando um teste de diluição em caldo modificado. O carvão produzido possui uma forte atividade antibacteriana contra *E. coli* e um efeito inibitório sobre o crescimento de *S. aureus*.

Bashkova *et al.* (2011) investigaram a modificação de carvão ativado com prata por precipitação química, onde foi usado NH<sub>4</sub>OH como agente precipitante, as amostras foram agitadas por 24 h, filtradas e secas a 120° C. Os carvões obtidos foram avaliados quanto a sua capacidade na adsorção de NO<sub>2</sub>. O desempenho depende da dispersão de nanopartículas, a retenção de NO<sub>2</sub> melhora através da formação de nitratos depositados nos poros.

Goscianska *et al.* (2012) preparam carvões ativados a partir de cascas de noz e carvões fósseis como suporte para a prata. A técnica de impregnação em seco foi usado para a impregnação da prata, logo após as amostras foram secas a 105° C e calcinadas em argônio por 3 h a 400° C. A capacidade catalítica de oxidação de peróxido de hidrogênio para os materiais obtidos foi investigada. A impregnação do carvão ativado com prata conduz à formação de catalisadores atraentes para a oxidação de peróxido de hidrogênio.

Srinivasan *et al.* (2013) prepararam nanopartículas de prata por redução fotoquímica, posteriormente modificaram a superfície do carvão ativado com plasma de oxigênio e impregnaram com as nanopartículas obtidas

anteriormente. Foram realizados testes para analisar a atividade antibacteriana de *E. coli*. Investigações microbiológicas por ensaio em placa confirmaram a natureza antibacteriana do material produzido.

A maioria dos métodos de modificação do carvão ativado utilizam solventes orgânicos, ou condições específicas de pressão, umidade, altas temperaturas e equipamentos caros. Deste modo, existe uma necessidade crescente de desenvolver um processo de alto rendimento e de baixo custo, não tóxicos, ambientalmente corretos para a síntese de nanopartículas metálicas. Portanto, a abordagem para a síntese verde de nanopartículas torna-se importante.

### **3.8 Obtenção de NPs de compostos metálicos por síntese verde**

O uso de plantas na síntese de NPs é bastante novo, rentável e favorável ao meio ambiente além de serem facilmente ampliados para a síntese de grande escala. Nesse método não há nenhuma necessidade de usar produtos químicos tóxicos, energia, temperatura e alta pressão. Além disso, os extratos das plantas podem dificultar a agregação das NPs de metal sintetizadas e controlar seus tamanhos de partículas (Zhao *et al.*, 2015).

As técnicas para a obtenção de NPs utilizando reagentes naturais, tais como vitaminas, açúcares, extratos de plantas, e polímeros biodegradáveis podem ser considerada atrativa para a nanotecnologia. Entre os reagentes acima mencionados, compostos baseados em plantas parecem ser os melhores candidatos e são adequados para grande escala de "biossíntese" de NPs (Iravani, 2011). Partes da planta, como folhas, raízes, látex, sementes e caule estão sendo utilizados para a síntese de NPs de metal (Machado *et al.*, 2013; Mariselvam *et al.*, 2014; Thema *et al.*, 2015; Upadhyay *et al.*, 2015).

Acredita-se que o agente ativo chave em algumas dessas sínteses são os polifenóis presentes, por exemplo, no chá, vinho e bagaço de uva vermelha. A síntese verde de NPs fornece avanço sobre outros métodos por ser simples e de baixo custo, e relativamente reprodutível e muitas vezes resultam em materiais mais estáveis (Abou El-Nour *et al.*, 2010).

Extratos de plantas podem ser usados nos processos de síntese verde e podem atuar como agentes redutores e agentes de estabilização para o desenvolvimento de NPs metálicas (Philip, 2009; Thakkar *et al.*, 2010). Sabe-se que a fonte do extrato da planta pode influenciar as características das NPs. Isso ocorre porque diferentes extratos contêm diferentes concentrações e combinações de agentes redutores orgânicos (Mukunthan e Balaji, 2012).

NPs de prata são o alvo preferido dos métodos 'verdes' anteriormente citados. Isto está relacionado com as propriedades antibacterianas da prata e fácil redução de sais de prata na forma de valência zero (Kharissova *et al.*, 2013).

Na síntese verde de NPs de Ag é importante a seleção de agente redutor e de agente de estabilização que não sejam tóxicos, também denominados como agente de proteção, que impede a agregação das NPs. Pesquisas na área da nano medicina em relação às NPs de Ag estão acontecendo em todo o mundo. (Cheng *et al.*, 2014).

Krishnaraj *et al.* (2010) sintetizaram NPs de Ag utilizando extrato de folha de *Acalypha*, onde a precipitação das nanopartículas foi observada dentro de 30 min. A formação de NPs de Ag estáveis em concentrações diferentes de  $\text{AgNO}_3$  gerou principalmente partículas esféricas com um diâmetro variando entre 15 e 50 nm.

Veeraputhiran (2013) relataram o uso de um subproduto comum da indústria de processamento de alimentos, casca de laranja (*Citrus sinensis*) para preparar NPs de Ag. Imagens de MET mostraram partículas esféricas bem dispersas de tamanho de 3-12 nm. Também foi notado que a maior fração das partículas tinha um diâmetro de 6 nm.

Dwivedi e Gopal (2010) utilizaram a erva daninha *Chenopodium* na biossíntese de NPs de Ag e ouro. Obtiveram sucesso para a síntese de nanopartículas dos metais usados, tendo o tamanho na faixa de 10 a 30 nm. Em maior concentração de extrato de folha observou-se nanopartículas esféricas

Prathna *et al.* (2011) sintetizaram NPs de Ag pelo extrato aquoso das folhas de *Azadirachta indica* e as cinéticas de crescimento de NPs de Ag foram investigados tendo um tamanho de 10-35 nm.

Ramya e Subapriya (2012) usaram soluções aquosas de nitrato de Ag e látex de borracha natural extraído de *Hevea brasilienses* para sintetizar NPs de prata coloidal. As NPs de Ag apresentaram diâmetro variando de 2 nm a 10 nm e tinham um formato esférico.

Além das NPs de Ag, as NPs de Fe tem recebido grande atenção dos pesquisadores que examinam tratamento de água e remediação de local devido a maior reatividade intrínseca de seus sítios de superfície (Iravani, 2011).

Huang, L. *et al.* (2014b) usaram extrato de chá verde, extrato de chá oolong e extrato de chá preto como agente redutor para sintetizar NPs de Fe. As análises de difração de raios-X mostraram picos característicos de ferro de valência zero.

.Shahwan *et al.* (2011) estudaram a precipitação de NPs de Fe utilizando extrato de chá verde. Imagens de MET mostraram que as NPs de Fe tendem a formar aglomerados irregulares, mas também demonstram alguma dispersão, com tamanho de partículas variando entre 40 nm e 60 nm.

Machado *et al.* (2013) analisaram folhas de 26 espécies de árvores diferentes (maçã, damasco, abacate, cereja, eucaliptos, kiwi, limão, mandarin, nêspera, Mulberry, carvalho, oliveira, laranja, maracujá, pêssego, pera, pine, romã, ameixa, marmelo, Framboesa, morango, chá-preto, chá-verde, vinha, e walnut) para sintetizar NPs de Fe. As melhores folhas foram carvalho, romã e chá verde. As imagens de MET mostraram NPs esféricas com tamanhos dentro de 10-30 nm, no entanto, também foi observada aglomeração de partículas com tamanhos maiores (>100 nm). Assim, parece que os diferentes comportamentos de aglomeração podem ocorrer dependendo do extrato utilizado, que influencia diretamente a reatividade das partículas.

A síntese verde também foi relatada na literatura para a precipitação de outras NPs metálicas, tais como ouro (Ahmad *et al.*, 2003; Konishi *et al.*, 2004; Du *et al.*, 2007; He *et al.*, 2007), urânio (Marshall *et al.*, 2006), cádmio (Dameron *et al.*, 1989; Cunningham e Lundie, 1993; Sweeney *et al.*, 2004) e zinco (Chandrasekhar *et al.*, 2014; Darroudi *et al.*, 2014; Ravikumar *et al.*, 2014).

### 3.8.1 Síntese verde a partir da folha da romã

Romã (*Punica granatum* L., Lythraceae), um grande arbusto ou uma pequena árvore, é uma planta nativa do Irã para o Himalaia, no norte da Índia (Levin, 1994). Esta árvore é adaptada para uma ampla gama de condições de clima e solo, mas precisa de uma longa temporada quente e seca para produzir melhores rendimentos (Holland *et al.*, 2009).

Romã, incluindo as suas raízes, cascas, suco de frutas e cascas secas, contêm antocianinas abundantes e/ou taninos hidrolisáveis e antioxidantes (Chidambara Murthy *et al.*, 2002). A folha de romã que costumava ser subproduto após a colheita dos frutos, atualmente tem atraído muita atenção devido à sua ampla gama de atividades biológicas (Lei *et al.*, 2007).

Extratos de casca de romã foram considerados adequados para aplicações na indústria de alimentos, sendo estes uma importante fonte de compostos fenólicos, flavonoides e taninos presentes como ingredientes naturais (Viuda-Martos *et al.*, 2010). Estudos consideraram que os compostos fenólicos contidos na folha da romã predominantemente contribuem para seus benefícios de saúde (Lan *et al.*, 2009). De acordo com avaliações preliminares, a romã não é tóxica mesmo em doses elevadas (Vidal *et al.*, 2003).

Byranvand e Kharat (2014) estudaram o sumo de romã na precipitação de nanopartículas de ouro. Outro estudo mostrou o uso do suco da romã como agente redutor de nanopartículas de cobre (Tavakoli *et al.*, 2013). Como já mostrado anteriormente a folha da romã foi usada para a precipitação de NPs de Fe (Machado *et al.*, 2013). No entanto, verifica-se que os estudos da romã na precipitação de nanopartículas metálicas ainda são escassos.

### 3.8.2 Síntese verde a partir da folha da *Moringa oleifera*

A *Moringa oleifera*, planta da família Moringaceae, é nativa da Índia, Paquistão, Bangladesh e Afeganistão e foi introduzida no Brasil por volta de 1950. É cultivada na África, Ásia, América Latina e em quase todos os



países de clima tropical. Cresce rapidamente sendo capaz de sobreviver em solos pobres, requerendo o mínimo de atenção, e em longos períodos de seca (Mcconnachie *et al.*, 1999).

No Brasil, a moringa ainda é pouco conhecida e é encontrada em maior número na região Nordeste, principalmente nos estados do Maranhão, Piauí e Ceará. Há um esforço no sentido de difundi-la como hortaliça, por suas folhas serem ricas em vitamina A (Amaya *et al.*, 1992; Kerr *et al.*, 1998).

Segundo Joly (1979), a *Moringa oleifera* é uma planta arbórea com longas vagens verdes, sementes aladas, folhas grandes e flores brancas perfumadas (Figuras 3 e 4). Essa planta pode ser facilmente propagada e as sementes podem ser plantadas diretamente no local definitivo ou em sementeiras. Adapta-se a uma ampla faixa de solo e é tolerante à seca.

As árvores de *Moringa oleifera* podem alcançar 4 m de altura, gerando flores e frutos em um ano; múltiplas colheitas de sementes são possíveis em muitas partes do mundo (Mcconnachie *et al.*, 1999). Possui significativa importância econômica na indústria e medicina (Makkar e Becker, 1996). Nas Filipinas, as folhas jovens, flores e vagens verdes são comuns na dieta (Guevara *et al.*, 1999); é usada medicinalmente em Guinéa, La Reunion, Madagascar, Guiana e Burma (Karadi *et al.*, 2006), são consumidas por populações do sudoeste da Ásia que acreditam ter efeitos benéficos na visão (Liu *et al.*, 2007). Devido ao uso na medicina popular, estudos têm sido feitos visando o isolamento de compostos bioativos.

Por sua vez, as sementes são ricas em proteínas (33,9 %) e lipídeos (37,2 %) (Bezerra *et al.*, 2004), podem ser utilizadas para extração de óleo, que pode ser usado para fazer sabão e como base para cosméticos, além da alimentação. O óleo é de alta qualidade e tem um alto valor no mercado (Abdulkarim *et al.*, 2005). Um fator interessante é que as sementes podem ser primeiramente utilizadas para a extração do óleo, para depois serem usadas no tratamento de água, sem que isso diminua a eficiência do princípio coagulante da *Moringa oleifera*.

Essa planta possui importância econômica significativa com diversas utilidades na indústria e na medicina (Makkar e Becker, 1997), na qual é utilizada para muitos propósitos, onde a maioria de suas partes é útil para

várias aplicações, sendo referida como “árvore milagrosa” (Fuglie, 1999). Extratos das folhas possuem atividade hipocolesterolêmica, hipotensiva e anti-ulcerativa (Gerdes, 1997), bem como as sementes possuem atividade anti-fúngica, antibacteriana (Vasconcelos *et al.*, 2009).

Sundrarajan *et al.* (2015) utilizaram extrato de flor de *Moringa oleifera* para sintetizar nanopartículas de hidroxapatita fosfato de cálcio cristalino. Elumalai *et al.* (2015) sintetizaram nanopartículas de óxido de zinco utilizando extrato da folha de *Moringa oleifera* como agente redutor. Outros autores estudaram a síntese verde de nanopartículas de ouro utilizando extrato de pétalas de *Moringa oleifera* como agente redutor (Anand *et al.*, 2015).

### 3.9 Caracterizações dos materiais porosos

#### 3.9.1 Potencial Zeta

O potencial Zeta corresponde ao potencial no plano de cisalhamento, que está a uma determinada distância da superfície. Este corresponde ao plano que separa as parcelas de fluido que se movem em direções opostas em fenômenos físicos como a eletroforese e a eletrosmose (Johnson *et al.*, 2000; Castro *et al.*, 2004)

A medida desse potencial é realizada indiretamente e, a partir deste, pode-se estimar o valor do potencial na superfície. A técnica mais usada e mais aceita é através da mobilidade eletroforética. A partir dos valores de eletromobilidade pode-se estimar o potencial eletrostático da superfície carregada. Na verdade, o que é determinado é o potencial eletrostático no plano de cisalhamento, o qual é chamado Potencial Zeta. Este valor pode ser calculado, pelo modelo de Smoluchowski desenvolvido para os casos em que o raio da partícula é muito maior que o comprimento de Debye da solução do eletrólito ( $\kappa a \gg 1$ , i.e.  $>100$ ) (Pashley e Karaman, 2005).

Nesse caso, a superfície da partícula pode ser tomada como plana em relação à espessura da dupla camada. Além disso, assume-se que o fluido escoia paralelamente em relação à superfície, sendo que a velocidade

aumenta nos planos mais afastados. Considera-se também que o movimento não altera a distribuição de íons na dupla camada (Pashley e Karaman, 2005).

### 3.9.2 Caracterização estrutural - Difratomia de raios-X (DRX)

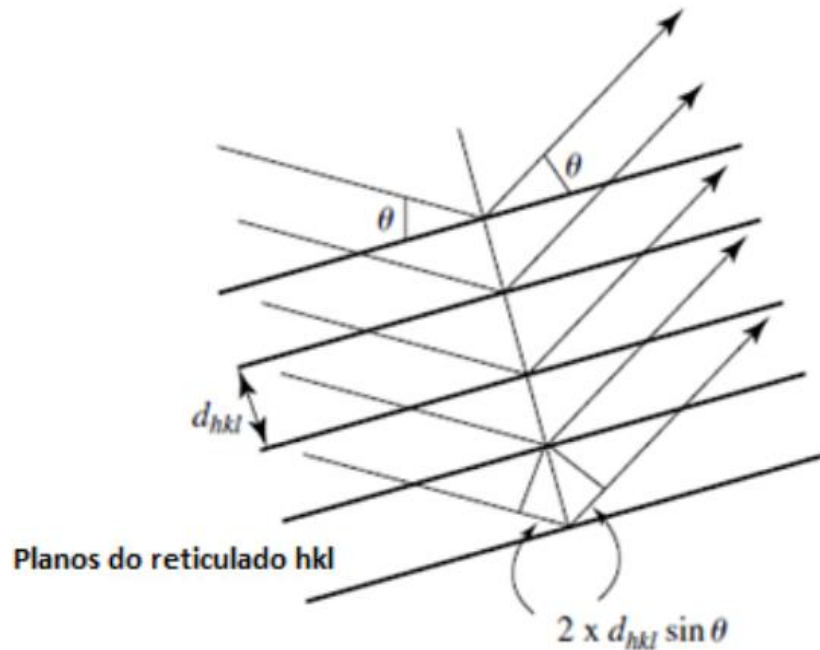
Pode-se considerar que os materiais carbonosos possuem dois tipos de estruturas: carbono na forma cristalina ou amorfa. Diferentes carvões possuem diferentes proporções de carbonos cristalinos e amorfos, o que pode estar associado a sua reatividade (Sahajwalla e Gupta, 2005).

O DRX é geralmente usado para a identificação de fases cristalinas contidas em uma amostra desconhecida, determinação quantitativa da fração mássica de fases cristalinas em um material multifásico, caracterização da transformação de fase no estado sólido, orientação de cristais simples e alinhamento de cristais (Edwards, 1989).

A difração de um feixe de raios-X por um material cristalino é constituída pelo processo de interferência construtiva causada pela incidência de um feixe de raios-X em direção a um material com estrutura atômica periodicamente arranjada. Essa interferência construtiva ocorre apenas nas direções de espalhamento dos feixes que satisfazem a Lei de Bragg (Equação 19), quando o espalhamento e a radiação incidente possuem o mesmo comprimento de onda.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (19)$$

onde  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação eletromagnética (nm),  $d$  é o espaçamento perpendicular entre os planos da rede atômica periodicamente arranjada (nm) e  $\theta$  é o ângulo de difração ( $^{\circ}$ ). A medida da direção de espalhamento dos feixes difratados permite a determinação de propriedades fundamentais de materiais no estado cristalino, bem como das propriedades da unidade celular do cristal e sua simetria (Cullity, 1978). A Figura 3 ilustra os elementos mencionados na equação de Bragg.



**Figura 2 Geometria de Bragg para a reflexão por planos cristalográficos sucessivos. Fonte: (Massa, 2004)**

A intensidade de espalhamento relacionada à equação de Bragg é definida como o espalhamento médio efetuado por uma densidade de carga eletrônica periódica (Stewart e Feil, 1980). O espalhamento puramente elástico (espalhamento cinemático) dos raios-X por um sistema em equilíbrio térmico é sempre maior que o espalhamento previsto por Bragg. A derivação simplificada observada pela equação de Bragg, que leva a uma correta solução do problema, tem um arcabouço mais profundo. Na realidade, raios-X não são refletidos por planos, mas são dispersos pelos elétrons existentes nos átomos presentes na estrutura cristalina (Warren, 1990). No caso da difração de raios-X em sistemas particulados a aproximação de Fraunhofer é usada para calcular a intensidades detectadas (Dinnebier e Billinge, 2008).

### 3.9.3 Caracterização morfológica

A microscopia tem por objetivo a obtenção de imagens ampliadas de um objeto, que permite a distinção de detalhes não revelados a

olho nu (Mannheimer, 2002). Neste trabalho foi utilizada microscopia eletrônica de varredura e de transmissão para o estudo da morfologia do material.

### **3.9.3.1 Microscopia eletrônica de varredura**

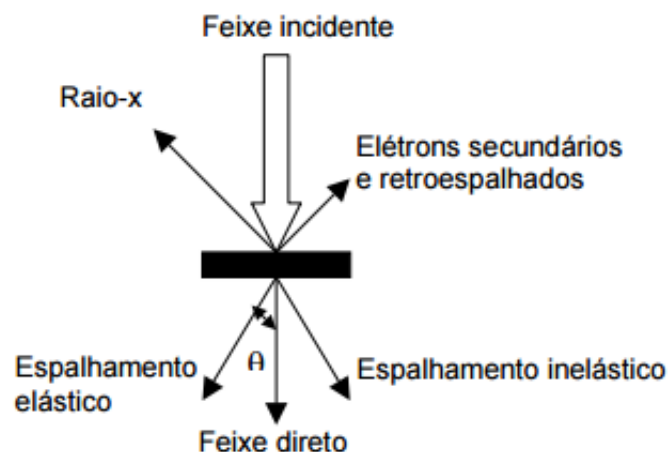
O princípio do funcionamento da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste na emissão de um feixe de elétrons gerado em filamento por efeito termiônico. Os elétrons gerados sob alto vácuo são acelerados por uma diferença de potencial que varia entre 0,3 keV a 30 keV. Os elétrons têm seu percurso e diâmetro corrigido por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadoras. Estas lentes alinham os feixes na direção da abertura da objetiva, que ajusta o foco do feixe antes deste atingir amostra. Logo acima da objetiva, duas bobinas eletromagnéticas são as responsáveis pela varredura das amostras. Da colisão dos elétrons com a amostra, são gerados uma série de sinais diferentes que são captados por detectores específicos e transformados em sinais elétricos (Mannheimer, 2002).

Dos sinais gerados, os elétrons secundários e os retro espalhados são os utilizados para a formação das imagens. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, um dos efeitos observados é a geração de raios X. Esses raios X são formados quando um elétron de uma camada energética mais interna do átomo é arrancado, gerando uma vacância. Esta vacância passa então a ser ocupada por um elétron de uma camada mais externa, que libera energia sob a forma de raios X. Um detector acoplado ao MEV, o EDS (Espectroscopia de Raios X por dispersão de Energia), mede o valor dessa energia, que é característica para cada elemento. Desta forma, esta técnica permite a identificação dos elementos químicos constituintes da amostra (Mannheimer, 2002).

### 3.9.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permite caracterizar de forma local e simultânea, a morfologia, cristalografia e composição química dos materiais. As medidas podem ser realizadas com resolução espacial e em energia de alguns angströms e elétron-volts, respectivamente, geralmente sob condições de alto vácuo (Williams e Carter, 1996).

A formação da imagem do MET está relacionada ao tipo de interação sofrida pelo feixe eletrônico ao atravessar o material e sua espessura. As interações com uma amostra de interesse para microscopia de transmissão mais convencional são: o elétron é transmitido sem interagir com qualquer átomo; o elétron choca-se com o núcleo e é espalhado elasticamente (sem perda de energia) ou elétron energia para elétrons secundários. Os fenômenos que ocorrem normalmente em amostras para MET são demonstrados na Figura 3.



**Figura 3** Espalhamento de elétrons devido à interação do feixe eletrônico com uma amostra folha fina metálica (100 nm). Fonte: (Andrews *et al.*, 1971)

A intensidade com que cada espalhamento ocorrerá dependerá do tipo de amostra: composição, espessura, cristalinidade e orientação cristalina (Andrews *et al.*, 1971).

### 3.9.4 Caracterização textural

Os parâmetros da caracterização textural (área superficial específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição dos tamanhos de poros) são normalmente determinados a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor ou gás. A isoterma de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa.

#### 3.9.4.1 Quanto à dimensão dos poros

A porosidade é um dos aspectos mais importantes para a avaliação do desempenho de materiais porosos. Baseado nas propriedades de adsorção, a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), propõe a seguinte classificação de poros, dependendo do tamanho do diâmetro como apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3 Classificação de poros de acordo com o diâmetro médio ( $\Phi_m$ )**

| Tipos de poros | Diâmetro (nm)     |
|----------------|-------------------|
| Microporos     | $\Phi_m < 2$      |
| Mesoporosos    | $2 < \Phi_m < 50$ |
| Macroporosos   | $\Phi_m > 50$     |

Em que:

*Microporos*: com diâmetro médio menor que 2 nm, contribuem para a maior parte da área superficial e proporcionam alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.

*Mesoporos*: com diâmetro médio entre 2 e 50 nm, são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial específica para adsorventes impregnados com produtos químicos.

*Macroporos*: com diâmetro médio maior que 50 nm, são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é permitir que as moléculas do adsorbato passem rapidamente para os poros menores situados mais profundamente dentro da partícula do adsorvente.

#### 3.9.4.2 Área superficial específica

O método BET (Brunauer – Emmett – Teller) é o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial específica de materiais sólidos (Brunauer *et al.*, 1938; Quantachrome, 2002). Este método consiste na determinação da área superficial específica de sólidos, empregando técnicas de adsorção física de nitrogênio na temperatura do seu ponto de ebulição (cerca de 77 K).

A técnica consiste em passar uma mistura de 10 % de N<sub>2</sub> em hélio (He) sobre uma amostra resfriada na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 2 atm e pressões relativas ( $P/P_0$ ) na faixa de 0,05 e 0,35, por se tratar da porção linear da isoterma de adsorção. Estes valores podem ser menores para sólidos microporosos. O He é empregado como diluente, pois nestas condições de temperatura ele não é adsorvido (Quantachrome, 2002).

O nitrogênio (N<sub>2</sub>) é o gás mais utilizado para determinações de área superficial específica, pois apresenta valores intermediários para a constante C (50-250) na maioria das superfícies sólidas, impossibilitando a adsorção localizada ou o comportamento com gás bidimensional (Kiselev e Eltekov, 1957; Quantachrome, 2002).

Para a determinação da área e volume de microporos na presença de mesoporos, o método t de Halsey (Halsey, 1948; Quantachrome, 2002) é normalmente utilizado. Esta técnica envolve a medida do nitrogênio adsorvido pela amostra em diferentes valores de baixas pressões. O procedimento é o mesmo aplicado na determinação da área BET, mas esta



técnica tem sua faixa de pressões ampliada (mais altas), permitindo o cálculo da matriz ou da área externa superficial, ou seja, a parte não microporosa do material.

#### **3.9.4.3 Distribuição de tamanho de poro**

A distribuição de tamanho de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionada à área total do sólido. A distribuição de tamanho ou de volume de poros, em função do diâmetro de poro, pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. Contudo, geralmente é aceito que a isoterma de dessorção é mais apropriada do que a isoterma de adsorção para a avaliação da distribuição de tamanho de poro de um dado material. A isoterma de dessorção, para um mesmo volume de gás, apresenta pressões relativas menores, resultando em uma energia de ativação mais baixa, ou seja, mais próxima da estabilidade termodinâmica real (Quantachrome, 2002).

Para materiais microporosos com distribuições heterogêneas ou carvões fortemente ativados, o método de Dubinin-Radushkevich é falho na linearização dos dados de adsorção (Marsh e Rand, 1970; Quantachrome, 2002).

O método de Dubinin-Astakhov é a forma generalizada da equação de Dubinin-Radushkevich ( $n=2$ ) e é utilizado para ajustar dados para microporos heterogêneos (Stoeckli, 1990; Quantachrome, 2002).

O método de Horvath-Kawazoe possibilita o cálculo da distribuição de poros da região de baixa pressão relativa da isoterma de adsorção e é independentemente derivado da equação de Kelvin. Este método expressa a função de potencial de adsorção em microporos tipo fenda (encontrados em carvões ativados e argilas) em função da largura efetiva de poros (Kawazoe, 1983; Quantachrome, 2002).

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentados a metodologia, os equipamentos e os materiais utilizados no presente estudo.

A parte experimental desta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) do Departamento de Engenharia Química e no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP), da Universidade Estadual de Maringá – UEM. A Figura 4 mostra o diagrama das etapas deste trabalho.

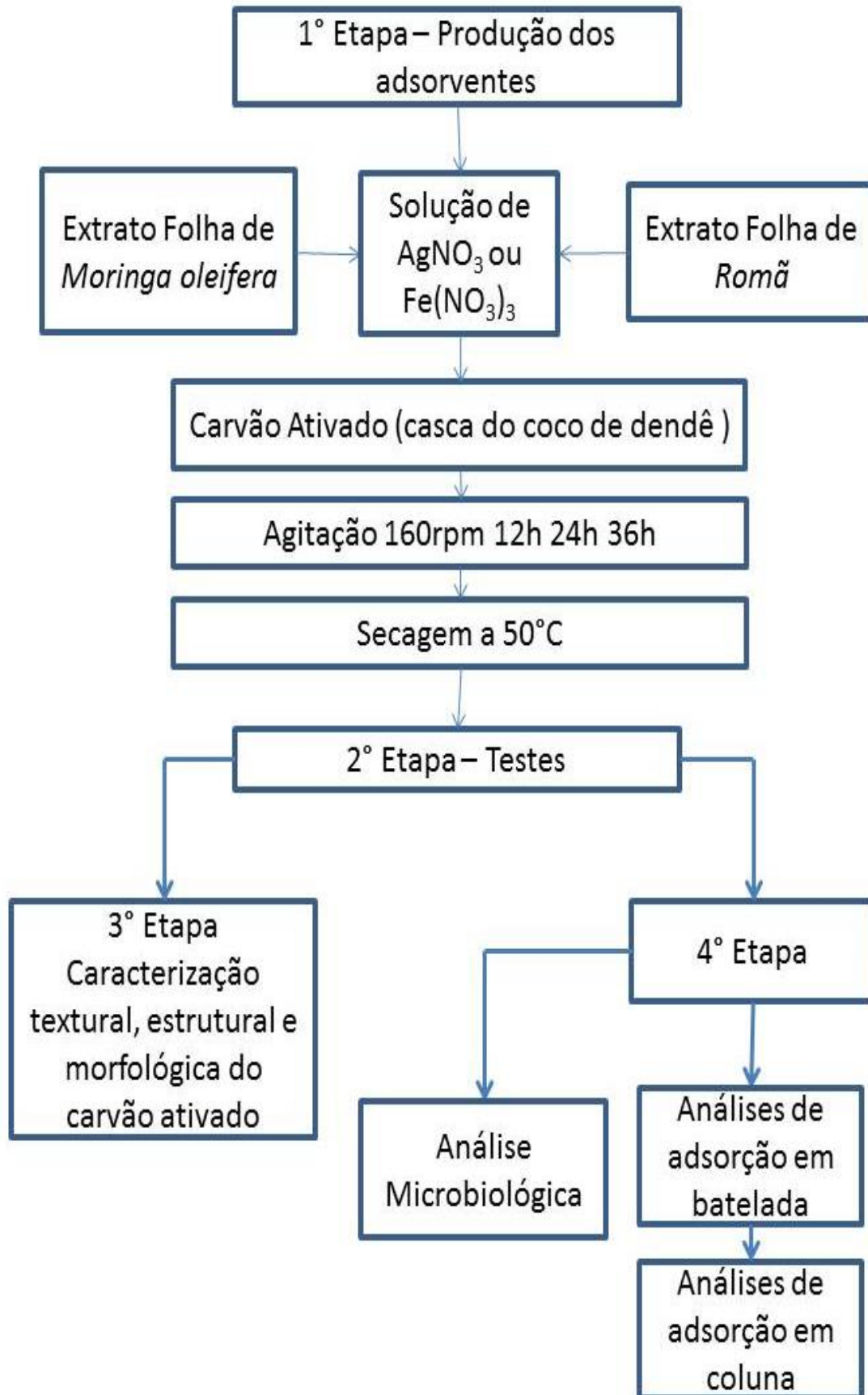


Figura 4 Diagrama das etapas da parte experimental

#### 4.1 Produção dos adsorventes

A produção dos adsorventes foi dividida em cinco partes, primeiramente foram produzidos os adsorventes modificados com  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (0,5, 1 e 1,5 %) utilizando extrato da folha de romã ( $60 \text{ g L}^{-1}$ ) como agente redutor, em seguida foi utilizado  $\text{AgNO}_3$  para a modificação dos adsorventes. Os mesmos processos foram repetidos para os adsorventes produzidos utilizando extrato da folha de *Moringa oleifera* ( $60 \text{ g L}^{-1}$ ) como agente redutor. Posteriormente as concentrações dos extratos foram variadas ( $30 \text{ g L}^{-1}$  e  $120 \text{ g L}^{-1}$ ), variando o tempo de contato (12, 24 e 36 h) para cada e o carvão ativado sem modificação também foi submetido a testes de adsorção, como padrão de comparação, totalizando 45 adsorventes como mostra a Tabela 4.

As impregnações das nanopartículas de prata e ferro em carvão ativado foram realizadas baseadas nas metodologias aplicadas para obtenção destas mesmas nanopartículas em dispersão aquosa, na ausência de substrato de carvão para impregnação. Diversos artigos da literatura relatam métodos semelhantes (Iravani, 2011; Huang, L. *et al.*, 2014b; Mariselvam *et al.*, 2014; Devatha *et al.*, 2016).

Como agentes redutores/estabilizantes naturais, foram utilizados extratos aquosos de folhas frescas de romã (*Punica granatum*) e *Moringa oleifera*. A romã foi selecionada devido à presença de alto teor de agentes antioxidantes, quando comparada com outras espécies de plantas, além da disponibilidade local e durante o decorrer de todo ano. Já a *Moringa oleifera* foi selecionada devido ao conhecimento prévio do grupo de pesquisa (Madrona *et al.*, 2010; Nishi *et al.*, 2011).

Para os extratos, foram selecionadas folhas frescas de romã e *Moringa oleifera* disponíveis na cidade de Maringá-PR. A um volume de 1000 mL de água destilada a  $80^\circ \text{C}$  foram adicionadas folhas frescas de acordo com a concentração desejada (30, 60 e 120 g) e deixadas sob agitação em agitador magnético por 1 h, aguardou alcançar a temperatura ambiente para a utilização do extrato, após filtração para separação do material sólido restante. Foram utilizadas concentrações de metais (ferro e prata) de 0,5 %, 1 % e 1,5 % relacionadas à massa de carvão ativado.

**Tabela 4 Identificação das amostras de carvão ativado modificado com íons metálicos.**

| n° | Extrato da Folha de Romã                     | n° | Extrato da Folha da <i>Moringa oleifera</i>                      |
|----|--|----|--|
| 01 | Carvão ativado granular puro                 | 20 | 0,5 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h  |
| 02 | 0,5 % Fe+Romã (60 g L <sup>-1</sup> ) – 12 h | 21 | 0,5 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h  |
| 03 | 0,5 % Fe+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h  | 22 | 0,5 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h  |
| 04 | 0,5 % Fe+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h  | 23 | 1 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h    |
| 05 | 1 % Fe+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h    | 24 | 1 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h    |
| 06 | 1 % Fe+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h    | 25 | 1 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h    |
| 07 | 1 % Fe+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h    | 26 | 1,5 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h  |
| 08 | 1,5 % Fe+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h  | 27 | 1,5 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h  |
| 09 | 1,5 % Fe+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h  | 28 | 1,5 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h  |
| 10 | 1,5 % Fe+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h  | 29 | 0,5 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h  |
| 11 | 0,5 % Ag+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h  | 30 | 0,5 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h  |
| 12 | 0,5 % Ag+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h  | 31 | 0,5 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h  |
| 13 | 0,5 % Ag+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h  | 32 | 1 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h    |
| 14 | 1 % Ag+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h    | 33 | 1 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h    |
| 15 | 1 % Ag+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h    | 34 | 1 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h    |
| 16 | 1 % Ag+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h    | 35 | 1,5 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h  |
| 17 | 1,5 % Ag+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 12 h  | 36 | 1,5 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h  |
| 18 | 1,5 % Ag+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 24 h  | 37 | 1,5 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h  |
| 19 | 1,5 % Ag+Romã (60g L <sup>-1</sup> ) – 36 h  | 38 | 1,5 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (30g L <sup>-1</sup> ) – 12 h  |
| 42 | 1,5 % Ag+Romã (30g L <sup>-1</sup> ) – 12 h  | 39 | 1,5 % Ag+ <i>Moringa oleifera</i> (120g L <sup>-1</sup> ) – 12 h |
| 43 | 1,5 % Ag+Romã (120g L <sup>-1</sup> ) – 12 h | 40 | 1,5 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (30g L <sup>-1</sup> ) – 36 h  |
| 44 | 1,5 % Fe+Romã (30g L <sup>-1</sup> ) – 36 h  | 41 | 1,5 % Fe+ <i>Moringa oleifera</i> (120g L <sup>-1</sup> ) – 36 h |
| 45 | 1,5 % Fe+Romã (120g L <sup>-1</sup> ) – 36 h |    |  |

As quantidades necessárias de nitratos de prata ( $\text{AgNO}_3$ , Anidrol) e nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , Neon) foram solubilizadas em água destilada, e adicionadas ao carvão ativado de coco de dendê, juntamente com o extrato de folhas (proporção de 2:1 (v/v) de extrato para solução dos sais), os quais foram deixados sobre agitação em shaker por 12, 24 e 36 h. Após os respectivos tempos, os carvões foram separados por filtração e secos a  $50^\circ\text{C}$ , em estufa com circulação e renovação de ar (Sterilifer - Digital time).

## 4.2 Caracterização dos extratos

### 4.2.1 Compostos fenólicos dos extratos

As caracterizações dos extratos obtidos a partir das folhas de *Moringa oleifera* e da romã foram realizadas pela quantificação de compostos fenólicos, utilizando o método colorimétrico de Folin-Ciocalteu, o qual realizou-se por meio da metodologia proposta por Singleton e Rossi (1965) adaptada por Daves (2003). O reagente de Folin Ciocalteu é uma solução de íons complexos poliméricos formados a partir de heteropoli- ácidos fosfomolibdicos e fosfotungsticos. Esse reagente oxida os fenolatos, reduzindo os ácidos a um complexo azul Mo-W. Foi utilizado uma curva padrão de ácido gálico para quantificação dos fenóis, a leitura foi realizada em espectrofotômetro UV-VIS HACH DR 5000 com absorvância de 765 nm e os resultados foram expressos em mg de ácido gálico por mL de extrato ( $\text{mg EAG mL}^{-1}$  de extrato).

## 4.3 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes obtidos pela impregnação dos metais, assim como o carvão ativado puro foram caracterizados segundo as análises mencionadas a seguir.

### 4.3.1 Potencial Zeta

O potencial zeta foi analisado variando-se os valores de pH (5, 7 e 10). Para leitura utilizou-se uma dispersão de luz eletroforética (DLE), que determina o movimento eletroforético das partículas carregadas sob um campo elétrico aplicado a partir do deslocamento de Doppler da luz dispersa em equipamento Beckman Coulter Delsa(TM) Nano Zeta Potential e Submicron Particle Size Analyzer utilizando o software Particle Analyzer Delsa™ Nano UI versão 3.73. Este parâmetro é medido em mV (milivolt).

### 4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada por análises de Difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro (Bruker-AXS D8, Advance) do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP/UEM. Utilizou-se fonte de radiação de emissão de cobre ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) e varredura de  $2\theta$  variando de  $15^\circ$  a  $85^\circ$ . Os difratogramas foram interpretados utilizando o banco de dados do software MDI Jade 5 *XRD Pattern Processing & Identification*, versão 5.0.0.37. O tamanho das partículas foi estimado pela Equação de Scherrer (20), sendo, 0,89 a constante relacionada a aproximação de forma esférica,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $B$  é a largura do pico à meia altura e  $\theta_B$  o ângulo de Bragg (Koch, 2007).

$$d = \frac{0,89\lambda}{(B\cos\theta_B)} \quad (20)$$

### 4.3.3 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio (N<sub>2</sub>)

Foi realizada a caracterização textural das amostras de carvão ativado em um sistema de adsorção de gases Quantachrome, pela adsorção/dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a 77 K, seguindo a técnica básica recomendada pela IUPAC para a caracterização da estrutura porosa de adsorventes.

A partir desta caracterização, foram obtidas a área de microporos (método t), distribuição de tamanho de poros (métodos DA e HK), volume e diâmetro de microporos (método HK) e volume e diâmetro de mesoporos (método BJH).

A área superficial específica foi determinada pelo método BET, limitando a faixa de  $P/P_0$  entre 0,05 e 0,35, pois é a região onde a equação BET apresenta uma curva linear para a maioria dos sólidos quando N<sub>2</sub> é utilizado como adsorbato. Já a área de microporos foi determinada pelo método t de Halsey, por ser a técnica mais adequada para a determinação da área de microporos na presença de mesoporos, característica comum de carvões ativados. O procedimento é o mesmo aplicado para medidas de área BET, porém estende a faixa de  $P/P_0$  para pressões mais altas.

### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raio-X (EDX).

A morfologia superficial das amostras foi verificada pela técnica MEV, com micrografias geradas por contraste topográfico através de um microscópio eletrônico. Para realização das análises foram utilizadas várias resoluções e voltagens de aceleração (em kV), anotadas nas margens das imagens resultantes. O equipamento utilizado foi o modelo Shimadzu SS-550 SuperScan Scanning Electron Microscope e possui acoplado um sistema EDX (energia Dispersiva de Raio-X) que fornece um espectro dos elementos químicos presentes na amostra analisada.



### **4.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no equipamento JEOL JEM-1400 com 120 kV. As amostras de carvão ativado foram depositadas em um porta amostra (grid) de Cu (com malha de 200 mesh) recoberto por uma fina película de carbono puro (CF200-Cu, EMS). As amostras foram dispersas em álcool etílico, sonicadas em ultrassom por 2 min e em seguida, gotas da dispersão foram depositadas sobre os grids de cobre, e foram secos em temperatura ambiente antes de serem colocados no suporte de amostras MET.

### **4.3.6 Análise de metais lixiviados na água**

As análises de lixiviação foram realizadas no Instituto de Tecnologia e Pesquisas (ITP) na cidade de Aracaju-SE pela metodologia proposta pelo for the Examination of Water and Wastewater n° SM 3120 B e SM 3111B/3500 para o ferro e prata respectivamente (Standard Methods 2012) .

## **4.4 Análises preliminares**

Foram realizados ensaios preliminares para a seleção dos melhores adsorventes a serem utilizados na sequência do estudo. Os materiais produzidos (Tabela 4) foram então avaliados quanto a capacidade de adsorção do fármaco e seu potencial bactericida.

### **4.4.1 Capacidade de adsorção de diclofenaco de sódio**

A metodologia utilizada por Torrellas *et al.* (2015) para remoção de diclofenaco de sódio foi adaptada para o presente trabalho. Para investigação da capacidade de adsorção de diclofenaco de sódio em carvão ativado, foi preparada uma solução do contaminante com pH 7 e concentração

inicial de 100 mg g<sup>-1</sup>. Posteriormente, adicionou-se 50 mL de cada uma destas soluções em frascos com tampa contendo 0,12 g de adsorvente em base seca, deixando-as, em seguida em agitação à temperatura e rotação fixas de 25° C e 130 rpm por 6 h. Após esse período, foram retiradas alíquota do sobrenadante e a concentração final de contaminante foi analisada em espectrofotômetro UV-VIS HACH DR 5000. A quantidade de contaminante adsorvido foi determinada a partir de um balanço de massa representado pela Equação 21.

$$q_{eq} = \frac{V_{sol}(C_0 - C)}{m_{ads}} \quad (21)$$

Em que  $q_{eq}$  é a concentração de equilíbrio do contaminante na fase sólida (mg g<sup>-1</sup>),  $V_{sol}$  é o volume de solução (L);  $C_0$  é a concentração inicial de contaminante na solução (mg L<sup>-1</sup>);  $C$  é a concentração do contaminante no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>) e  $m_{ads}$  é a massa de adsorvente em base seca (g).

#### 4.4.2 Análises do potencial bactericida (método de difusão em ágar)

A técnica de difusão em ágar consiste em uma análise “*in vitro*” para verificar o efeito bactericida do carvão ativado puro e do carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata ou ferro. A caracterização bacteriológica dos meios porosos foi realizada com a cepa de bactérias padrão *E. coli*.

Para os testes de difusão em ágar, colônias de *E. coli* da placa estoque foram ativadas em tubos contendo 3 mL de caldo TSB (triptona de soja). Estes tubos foram colocados em estufa a 37° C por 24 h. Depois disso, a suspensão de bactéria foi transferida para outro tubo contendo solução salina 0,85 %, até se obter a concentração de 1,0x10<sup>8</sup> UFC mL<sup>-1</sup>, comparando com a turvação de 0,5 do tubo nº 1 da escala *McFarland*, e então segue-se a contaminação das placas de Petri contendo Agar Mueller-Hinton (utilizado para provas de sensibilidade microbiana por difusão). Em seguida, com o auxílio de cilindros de inox, foram depositadas massas conhecidas (aproximadamente 15

mg) de carvão ativado puro e impregnado. As placas foram mantidas em estufa de crescimento bacteriológico, a 37° C por 24 h, e depois deste tempo foi observada a inibição ou crescimento das bactérias nas regiões próximas ao carvão, mediante a formação ou não de halos de inibição.

#### **4.5 Análises de adsorção em batelada**

Para determinar as melhores condições experimentais de adsorção do diclofenaco de sódio em carvão ativado, foram escolhidos os quatro adsorventes que apresentaram melhor capacidade de adsorção e efeito bacteriológico nos testes preliminares, o carvão puro também foi testado para comparação. Foram verificados os efeitos do pH da solução, da cinética e do equilíbrio de adsorção. As análises foram feitas em sistema fechado e batelada em banho dubnoff (304 – TPA). Todos os testes foram realizados em duplicata.

##### **4.5.1 Efeito do pH da solução**

Para investigação do efeito do pH da solução no processo de adsorção de diclofenaco de sódio em carvão ativado, foi utilizada a mesma metodologia proposta no item 4.4.1. Foi variado o pH das soluções do contaminante (3, 7 e 10) utilizando-se soluções de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,5 mols L<sup>-1</sup> para o ajuste e concentração inicial de diclofenaco de sódio de 100 mg L<sup>-1</sup>. Posteriormente, adicionou-se 50 mL de cada uma destas soluções em frascos com tampa contendo 0,12 g de adsorvente em base seca, deixando-as, em seguida em agitação à temperatura e rotação fixas de 25° C e 130 rpm.

#### 4.5.2 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos foram realizados com o melhor pH, concentração inicial de diclofenaco de sódio de  $100 \text{ mg g}^{-1}$  a uma temperatura controlada de  $25^\circ \text{ C}$ , sob agitação de 130 rpm. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados (10 a 480 min), filtradas a vácuo e as concentrações do contaminante das amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-VIS HACH DR 5000. Os dados experimentais foram ajustados utilizando os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, representados pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

#### 4.5.3 Estudo do equilíbrio de adsorção

Para avaliar o equilíbrio de adsorção variou-se a concentração inicial da solução de diclofenaco de sódio (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280 e  $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) e a temperatura de  $25^\circ$ ,  $35^\circ$  e  $45^\circ \text{ C}$ , a agitação foi controlada a 130 rpm até atingir o tempo de equilíbrio para cada adsorvente analisado. Na sequência as amostras foram filtradas a vácuo e a concentração final do contaminante foi analisada. Aos dados experimentais de equilíbrio foram ajustadas as isotermas de Langmuir e Freundlich, representadas pelas Equações 3 e 5, respectivamente.

Para a determinação dos valores

A aproximação por mínimos quadrados consiste em encontrar a função que melhor se ajuste ao conjunto de pontos dado, minimizando o erro resultante do ajustamento. Os pontos foram calculadas pela função objetivo, representada pela Equação 22.

$$\mathcal{X} = \sum_{j=1}^N \left( \frac{c^{exp}}{c_0} - \frac{c^{mod}}{c_0} \right)^2 \quad (22)$$

Em que N é o número de pontos dos dados experimentais;

$C^{\text{exp}}$  é a concentração experimental do diclofenaco de sódio no equilíbrio

$C^{\text{mod}}$  é a concentração de diclofenaco de sódio calculada pelos modelos matemáticos

$C_0$  é a concentração inicial de diclofenaco de sódio em cada ponto.

#### 4.5.4 Termodinâmica de adsorção

O equilíbrio termodinâmico para o processo de adsorção de diclofenaco de sódio foi conduzido de acordo com a metodologia proposta por (Salvestrini *et al.*, 2014). Primeiramente plota-se o gráfico de  $\ln(q_e/c_e)$  versus  $q_e$  para as três temperaturas avaliadas na isoterma de adsorção (25°, 35° e 45°), obtendo  $\ln k_d$  a partir da intersecção na ordenada.

Por fim plota-se um nográfico de  $\ln k_d$  versus  $1/T$ , e obtém-se  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  a partir do coeficiente angular e linear, respectivamente, conforme Equação 10 e 11. Enquanto que  $\Delta G^\circ$  foi calculado por meio da Equação 12.

#### 4.6 Ensaios de adsorção em coluna de leito fixo

Os ensaios de adsorção em coluna foram conduzidos em uma coluna de vidro de 28 cm de altura e 9 mm de diâmetro interno (Figura 5). Para controle de vazão foi utilizado uma bomba peristáltica (Cole Parmer 7554-80 Masterfles Economy Drive).

Antes do empacotamento da coluna os adsorventes foram colocados em contato com água desionizada e mantidos sob agitação para a retirada do ar presente nos poros. Os adsorventes foram empacotados com base na metodologia “slurry method” descrita por Zach-Maor *et al.* (2011). Dessa forma,  $\frac{1}{4}$  da coluna foi preenchida com esferas de vidro, seguida de uma tela de poliamida, de modo que o adsorvente ficasse separado das esferas de vidro seguido pelo adsorvente e por fim, uma tela de poliamida e

mais  $\frac{1}{4}$  da altura da coluna com esferas de vidro (Figura 5), para garantir que a altura do leito não fosse alterada durante o ensaio.

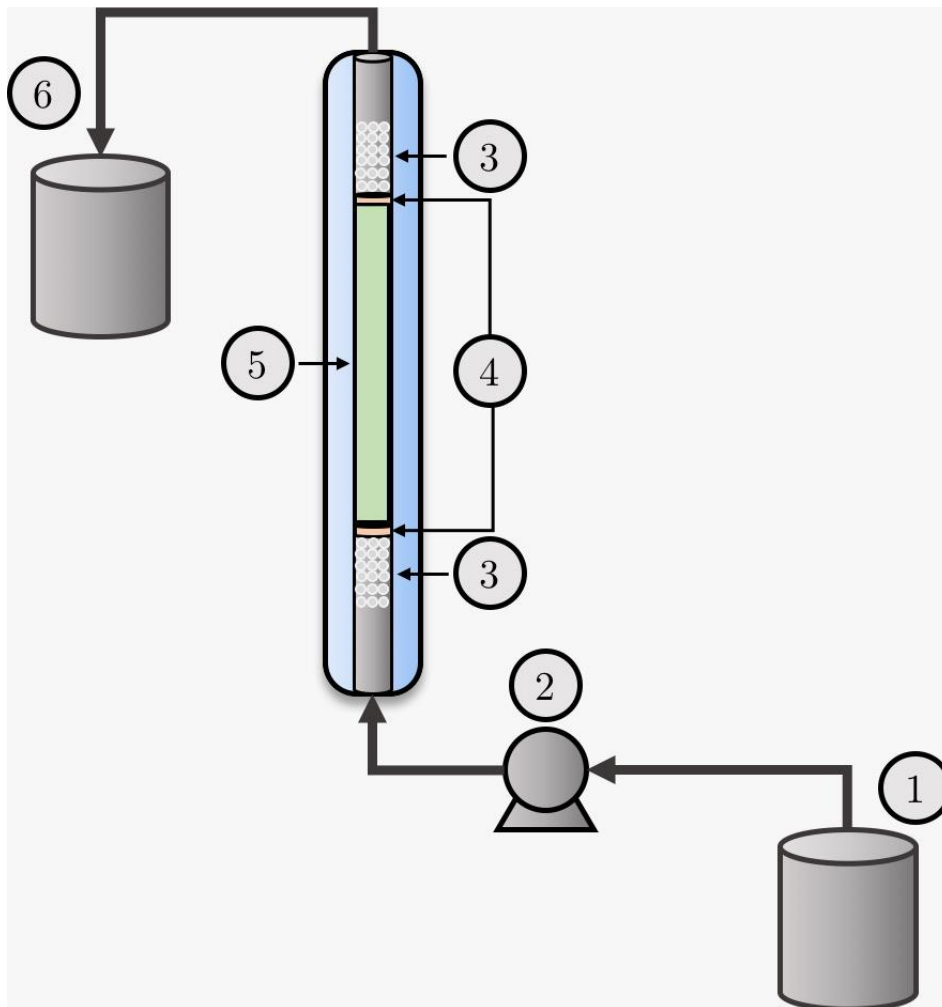


Figura 5 Diagrama em escala de laboratório do sistema para testes em coluna. (1. Tanque de alimentação, 2. Bomba peristáltica, 3. Esferas de vidro, 4. Tela de poliamida, 5. Adsorvente, 6. Tanque de coleta de efluente).

#### 4.6.1 Efeito da concentração da solução na curva de ruptura

Para a avaliação do efeito deste parâmetro foram obtidas curvas de ruptura nas seguintes condições de concentração da solução de alimentação:  $C_0 = 50, 100, 150, 200$  e  $250 \text{ mg L}^{-1}$ . Em todos os experimentos, a massa de adsorvente foi fixada em  $3,5 \text{ g}$ , o que resultou na altura de leito de  $9 \text{ cm}$ . Todos os experimentos foram conduzidos na vazão de  $3 \text{ mL min}^{-1}$  e no pH da solução igual a  $7$ .

#### 4.6.2 Efeito da vazão da solução na curva de ruptura

Para garantir um tempo de retenção favorável dos compostos na coluna, é necessário investigar o efeito da vazão de alimentação na adsorção. Para isto, variou-se a vazão de alimentação em 1, 3 e 7 mL min<sup>-1</sup>. Todos os experimentos foram conduzidos com a massa de adsorvente de 3,5 g (altura de leito de 9 cm), concentração da solução de alimentação de 100 mg L<sup>-1</sup> e pH 7.

#### 4.7 Testes de inativação de *E. coli*

O microrganismo testado para a atividade antimicrobiana foi a cepa da bactéria *E. coli* (ATCC 11229). A cultura de *E. coli* foi ativada em caldo nutritivo TSB. A partir da cultura obtida, preparou-se uma suspensão bacteriana de 1,0x10<sup>8</sup> UFC mL<sup>-1</sup> em um tubo de solução salina 0,85 %. Uma diluição seriada de 1:10 foi realizada até a concentração de 9x10<sup>6</sup> e 9x10<sup>4</sup> UFC mL<sup>-1</sup>. Após a diluição, pesaram-se recipientes com 3, 5 e 7 mg de cada adsorvente separadamente, adicionou-se 50 mL da solução de *E. coli* nas concentrações determinadas anteriormente e deixou-se em agitação orbital de 130 rpm a 25° C. Nos tempos predeterminados, foram retiradas alíquotas de 1 mL para cada adsorvente e colocadas em placas petrifilm da marca 3M, específica para *E. coli*, sendo posteriormente incubadas a 35° C por 24 h. A leitura foi realizada por meio de contagem das UFC mL<sup>-1</sup>. Os coliformes confirmados são colônias vermelhas associadas às bolhas de gás.

##### 4.7.1 Cinética de inativação de *E. coli*

O modelo de Chick-Watson foi desenvolvido em 1908 para descrever a inativação de microrganismos, sendo apresentado através das equações 22 e 23.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -Kt \quad (22)$$

$$\frac{C}{C_0} = \exp -Kt \quad (23)$$

Em que C é o numero de microrganismos presente na amostra após o tempo de contato,  $C_0$  é o numero de microrganismos presente na amostra em  $t=0$ , K é a cinética racional de primeira ordem (variando com o tipo e a concentração do desinfetante), e t é o tempo de contato (min) entre o desinfetante e os microrganismos.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para verificar a eficiência do método de síntese verde, utilizando extrato vegetal de folha de romã e *Moringa oleifera* como agente redutor para impregnação de nanopartículas de prata ou ferro no carvão ativado foram realizadas análises de caracterização e aplicação dos adsorventes, seguindo a metodologia proposta neste trabalho.

### 5.1 Testes preliminares

#### 5.1.1 Capacidade de adsorção de diclofenaco de sódio

Os ensaios para avaliar a capacidade de adsorção dos materiais em relação ao diclofenaco de sódio foram realizados em pH 7, concentração inicial de diclofenaco de sódio de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e massa de adsorvente de 0,12 g. Os resultados são apresentados nas Tabelas 5 e 6, onde  $q_{eq}$  são os valores de adsorção massa (mg) de diclofenaco de sódio por massa (g) de adsorvente,  $C_{eq}$  o valor da concentração em  $\text{mg L}^{-1}$  e a porcentagem de remoção (%).

**Tabela 5** Parâmetros de adsorção de diclofenaco de sódio nas amostras de carvão ativado modificado com nanopartículas de ferro através de síntese verde.

| n° | Amostra                                     | $q_{eq}(mg\ g^{-1})$ | $C_{eq}(mg\ L^{-1})$ | % de remoção |
|----|---|----------------------|----------------------|--------------|
| 01 | CAG   | 13,40                | 72,79                | 26,91        |
| 02 | 0,5 % CAGFeRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h  | 30,16                | 39,05                | 60,70        |
| 03 | 0,5 % CAGFeRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h  | 21,10                | 57,18                | 42,46        |
| 04 | 0,5 % CAGFeRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h  | 21,95                | 55,47                | 44,18        |
| 05 | 1 % CAGFeRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h    | 47,77                | 3,84                 | 96,13        |
| 06 | 1 % CAGFeRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h    | 47,80                | 3,77                 | 96,20        |
| 07 | 1 % CAGFeRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h    | 48,20                | 2,97                 | 97,01        |
| 08 | 1,5 % CAGFeRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h  | 47,90                | 3,57                 | 96,40        |
| 09 | 1,5 % CAGFeRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h  | 47,19                | 4,98                 | 94,98        |
| 10 | 1,5 % CAGFeRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h  | 48,80                | 1,98                 | 98,00        |
| 44 | 1,5 % CAGFeRo (30 g L <sup>-1</sup> ) 36 h  | 45,25                | 6,00                 | 93,77        |
| 45 | 1,5 % CAGFeRo (120 g L <sup>-1</sup> ) 36 h | 45,11                | 6,28                 | 93,48        |
| 20 | 0,5 % CAGFeMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h  | 23,04                | 53,28                | 46,38        |
| 21 | 0,5 % CAGFeMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h  | 18,36                | 62,64                | 36,96        |
| 22 | 0,5 % CAGFeMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h  | 20,24                | 58,89                | 40,74        |
| 23 | 1 % CAGFeMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h    | 39,10                | 20,98                | 79,02        |
| 24 | 1 % CAGFeMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h    | 39,36                | 21,64                | 78,36        |
| 25 | 1 % CAGFeMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h    | 39,35                | 20,47                | 79,53        |
| 26 | 1,5 % CAGFeMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h  | 42,89                | 13,4                 | 86,48        |
| 27 | 1,5 % CAGFeMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h  | 43,03                | 13,12                | 86,77        |
| 28 | 1,5 % CAGFeMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h  | 43,32                | 12,54                | 87,35        |
| 40 | 1,5 % CAGFeMo (30 g L <sup>-1</sup> ) 36 h  | 43,29                | 12,6                 | 87,29        |
| 41 | 1,5 % CAGFeMo (120 g L <sup>-1</sup> ) 36 h | 23,04                | 53,28                | 46,38        |

**Tabela 6** Parâmetros de adsorção de diclofenaco de sódio nas amostras de carvão ativado modificado com nanopartículas de prata através de síntese verde.

| n° | Amostra                                     | $q_{eq}(\text{mg g}^{-1})$ | $C_{eq}(\text{mg L}^{-1})$ | % de remoção |
|----|---|----------------------------|----------------------------|--------------|
| 01 | CAG   | 13,40                      | 72,79                      | 26,91        |
| 11 | 0,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h  | 20,17                      | 56,17                      | 41,79        |
| 12 | 0,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h  | 16,98                      | 62,54                      | 35,19        |
| 13 | 0,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h  | 17,26                      | 61,97                      | 35,78        |
| 14 | 1 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h    | 20,07                      | 56,36                      | 41,59        |
| 15 | 1 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h    | 18,85                      | 58,80                      | 39,07        |
| 16 | 1 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h    | 21,37                      | 53,76                      | 44,29        |
| 17 | 1,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h  | 21,24                      | 54,01                      | 44,03        |
| 18 | 1,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h  | 17,89                      | 60,73                      | 37,07        |
| 19 | 1,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h  | 16,43                      | 63,65                      | 34,04        |
| 42 | 1,5 % CAGAgRo (30 g L <sup>-1</sup> ) 12 h  | 16,15                      | 68,09                      | 32,17        |
| 43 | 1,5 % CAGAgRo (120 g L <sup>-1</sup> ) 12 h | 14,94                      | 70,51                      | 24,78        |
| 29 | 0,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h  | 17,28                      | 63,00                      | 35,42        |
| 30 | 0,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h  | 15,80                      | 65,94                      | 32,40        |
| 31 | 0,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h  | 17,43                      | 62,68                      | 35,74        |
| 32 | 1 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h    | 15,77                      | 66,01                      | 32,33        |
| 33 | 1 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h    | 17,05                      | 63,46                      | 34,95        |
| 34 | 1 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h    | 15,78                      | 65,99                      | 32,35        |
| 35 | 1,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 12 h  | 18,48                      | 60,58                      | 37,89        |
| 36 | 1,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h  | 18,46                      | 63,48                      | 36,77        |
| 37 | 1,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 36 h  | 16,69                      | 67,01                      | 33,25        |
| 38 | 1,5 % CAGAgMo (30 g L <sup>-1</sup> ) 12 h  | 16,89                      | 66,62                      | 33,64        |
| 39 | 1,5 % CAGAgMo (120 g L <sup>-1</sup> ) 12 h | 16,53                      | 67,62                      | 27,66        |

Os resultados mostram que as amostras modificadas com nanopartículas de ferro utilizando extrato de romã e *Moringa oleifera* apresentaram maiores quantidades de diclofenaco adsorvido em relação às modificações com Ag, chegando a 98 % (48,8 mg g<sup>-1</sup>) de remoção quando usado o extrato da folha de romã (amostra 10 - 1,5 % CAGFeRo (60 g L<sup>-1</sup>) 36 h) e 87,35 % (43,32 mg g<sup>-1</sup>) para o extrato da folha da *Moringa oleifera* (amostra 40 - 1,5 % CAGFeMo (60 g L<sup>-1</sup>) 36 h).

A concentração de ferro influenciou na remoção do contaminante. Visto que, para a concentração de Fe de 0,5 % a maior quantidade de diclofenaco removido foi de 30,16 mg g<sup>-1</sup> em 12 h de contato, enquanto que, ao aumentar a concentração de Fe para 1,5 %, obteve-se  $q_{eq}$  muito superior, igual a 47,87 mg g<sup>-1</sup>. Suriyanon *et al.* (2013) encontraram valores inferiores a 40 mg g<sup>-1</sup> na remoção de diclofenaco de sódio quando utilizado materiais porosos a base de sílica.

As amostras modificadas com prata também apresentaram valores de remoção de diclofenaco de sódio, chegando a 44,29 % de remoção (21,37 mg g<sup>-1</sup>) para a amostra 16 (1 % CAGAgRo (60 g L<sup>-1</sup>) 36 h). Todas as amostras analisadas apresentaram remoção superior ao carvão ativado puro (13,4 mg g<sup>-1</sup>). Porém, considerando-se o alto custo dos materiais precursores para obtenção das nanopartículas de prata em relação às de ferro, e também as menores eficiências de remoção quando utilizado a prata, neste estudo foi decidido por prosseguir-se com a avaliação dos parâmetros, cinéticas e isotermas de remoção de diclofenaco somente para as amostras modificadas com ferro.

A melhor remoção obtida pelos adsorventes modificados com nanopartículas de ferro possivelmente se dá pela ação de degradação do diclofenaco de sódio juntamente com a adsorção. Diversos artigos relatam que compostos de ferro podem ser utilizados como catalisador na degradação de diclofenaco de sódio (Güyer e Ince, 2011; Trovó e Nogueira, 2011; Trapido *et al.*, 2012).

Foi aplicada também, uma análise estatística aos dados de remoção obtidos para as amostras modificadas com ferro, e os resultados estão apresentados na Figura 6.

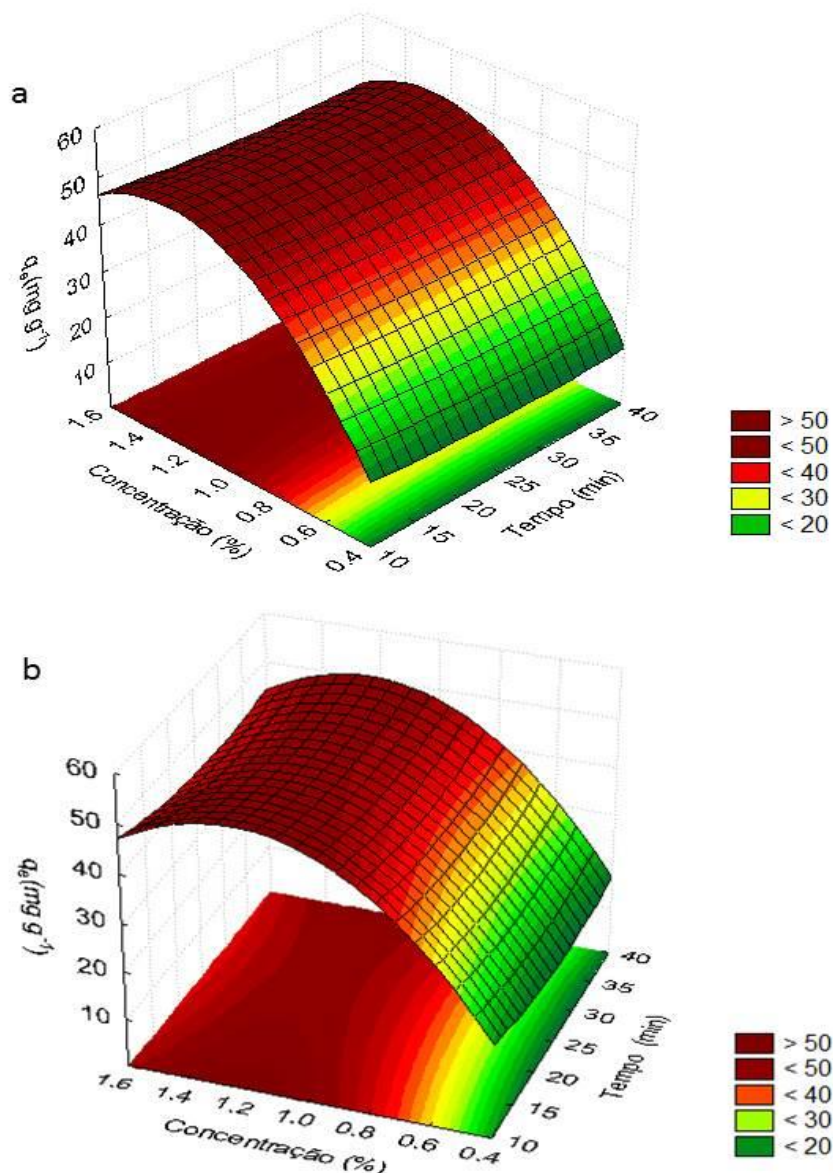


Figura 6 Superfície de resposta do teste de capacidade de adsorção de diclofenaco de sódio a) amostras modificadas usando extrato de folha de *Moringa oleifera* b) amostras modificadas usando extrato de folha de Romã.

Na Figura 6 observa-se o efeito da concentração de nanopartículas e o tempo de contato sobre o valor da capacidade de adsorção. Verifica-se, por meio da superfície de resposta, que o tempo de contato não mostrou diferença significativa na capacidade de adsorção. Já o aumento da concentração de nanopartículas influencia no valor da capacidade de adsorção, porém, é possível ver na Figura 6 que as concentrações de 1 e 1,5 % não mostraram diferença entre si para ambos os adsorventes analisados. Dessa

forma as amostras com o menor tempo de contato e concentração de nanopartículas de 1 % foram escolhidas para os demais ensaios de adsorção.

### 5.1.2 Análises do potencial bactericida (método de difusão em ágar)

A Tabela 7 apresenta as zonas de inibição de cada amostra dos carvões ativado modificados com prata para a *E coli*. As amostras modificadas com ferro não apresentaram zonas de inibição.

Pela Tabela 7, é possível verificar que as amostras impregnadas com prata apresentaram efeito bactericida com *E coli*, possivelmente devido à presença de nanopartículas de prata. As amostras impregnadas com prata a 0,5 % apresentaram efeito bactericida, com zona de inibição de 2 mm. Estas menores zonas de inibição provavelmente devem-se a menor quantidade de metais presentes no carvão (Mpenyana-Monyatsi *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2013). Já as amostras impregnadas com a maior concentração de prata, 1,0 e 1,5 %, apresentaram zona de inibição de 3 mm. Como esperado, a inibição de crescimento bacteriano depende da concentração de prata utilizada na impregnação do carvão.

**Tabela 7 Zonas de inibição para a *E. coli* para as amostra de carvão ativado modificado com nanopartículas de prata através de síntese verde utilizando extrato de folha de Romã ou *Moringa oleifera*.**

| n° | Amostra                                    | Zona de inibição (mm) |
|----|--|-----------------------|
| 01 | CAG  | 0                     |
| 11 | 0,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> )12 h  | 2                     |
| 12 | 0,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> )24 h  | 2                     |
| 13 | 0,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> )36 h  | 2                     |
| 14 | 1 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> )12 h    | 3                     |
| 15 | 1 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> )24 h    | 3                     |
| 16 | 1 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> )36 h    | 3                     |
| 17 | 1,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> )12 h  | 3                     |
| 18 | 1,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> )24 h  | 3                     |
| 19 | 1,5 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> )36 h  | 3                     |
| 42 | 1,5 % CAGAgRo (30 g L <sup>-1</sup> )12 h  | 3                     |
| 43 | 1,5 % CAGAgRo (120 g L <sup>-1</sup> )12 h | 3                     |
| 29 | 0,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> )12 h  | 2                     |
| 30 | 0,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> )24 h  | 2                     |
| 31 | 0,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> )36 h  | 2                     |
| 32 | 1 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> )12 h    | 3                     |
| 33 | 1 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> ) 24 h   | 3                     |
| 34 | 1 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> )36 h    | 3                     |
| 35 | 1,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> )12 h  | 3                     |
| 36 | 1,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> )24 h  | 3                     |
| 37 | 1,5 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> )36 h  | 3                     |
| 38 | 1,5 % CAGAgMo (30 g L <sup>-1</sup> )12 h  | 3                     |
| 39 | 1,5 % CAGAgMo (120 g L <sup>-1</sup> )12 h | 3                     |

Arakawa *et al.* (2015) estudaram a inibição de *E. coli* utilizando carvão ativado modificado com Ag e Cu por método de filtro gravitacional. De acordo com os autores o efeito antibacteriano com o material modificado com Ag ocorre devido à potencialização do efeito oligodinâmico na ação entre as NPs de Ag sobre as bactérias, proporcionando uma melhoria na qualidade microbiológica da água. Segundo Matsumura *et al.* (2003) os íons de prata interagem com grupos tiol em proteínas, resultando em inativação de enzimas respiratórias. Além disso (Feng *et al.*, 2000) relatou que os íons de prata impedem a replicação do DNA, afetando a estrutura e a permeabilidade da membrana celular.

## 5.2 Caracterização dos extratos

### 5.2.1 Compostos fenólicos dos extratos

Análises de compostos fenólicos foram feitas para caracterizar os extratos usados nesse estudo, os resultados estão na Tabela 8.

**Tabela 8** Concentração de compostos fenólicos obtidos para a caracterização dos extratos de folha romã e *Moringa oleifera*.

| Amostra                               | Compostos fenólicos<br>(mg EAG L <sup>-1</sup> de extrato ) | Compostos fenólicos<br>(mg EAG g <sup>-1</sup> de<br>extrato ) |
|---------------------------------------|---|--|
| Extrato de Romã                       | 2690,87   | 44,85  |
| Extrato de<br><i>Moringa oleifera</i> | 661,44  | 11,02  |

Os compostos fenólicos são componentes presentes em folhas que atuam como agentes redutores das nanopartículas e surgiram como substitutos para a síntese química (Njagi *et al.*, 2011; Huang, L. *et al.*, 2014a). De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, ambos os extratos apresentaram a presença de compostos fenólicos. Verificou-se, que o extrato da folha de romã apresentou uma concentração maior do que o extrato da folha da *Moringa oleifera*.



Vyas *et al.* (2015) prepararam extratos utilizando 50 g de folha de *Moringa oleifera* em pó usando 100 mL de diferentes solventes: benzeno de petróleo, clorofórmio, metanol e água via um aparelho Soxhlet (Borosil), encontraram valores de aproximadamente 20, 25, 100 e 80 mg EAG g<sup>-1</sup> de compostos fenólicos para benzeno de petróleo, clorofórmio, metanol e água respectivamente. Já Jimoh (2017) utilizou a metodologia de preparo de extratos por meio da adição de 20 g de folha de *Moringa oleifera* em 100 mL de água a temperatura ambiente, encontrou valores de compostos fenólicos de 29,20 mg EAG g<sup>-1</sup>.

Zhang *et al.* (2006) utilizaram 0,5 g folhas, casca e sementes de romã (moídas e congeladas a -80° C) em 50 mL de H<sub>2</sub>O destilada por 2 h a 65 ° C individualmente, e outros 10 ml de H<sub>2</sub>O destilada foi adicionada ao resíduo para posterior extração por 1 h. Encontraram valores 63,65 mg EAG g<sup>-1</sup> para a casca, 61,53 mg EAG g<sup>-1</sup> nas folhas e 2,17 mg EAG g<sup>-1</sup> nas sementes.

As diferenças entre os resultados de compostos fenólicos encontrado nos estudos acima se devem às variações nas técnicas de extrações empregadas, na composição química e genotípica da planta, variedade, tipo de solo, local de origem, época da colheita, maturação, método de armazenamento (Fadavi *et al.*, 2005; Viuda-Martos *et al.*, 2010).

### 5.3 Caracterizações dos materiais adsorventes

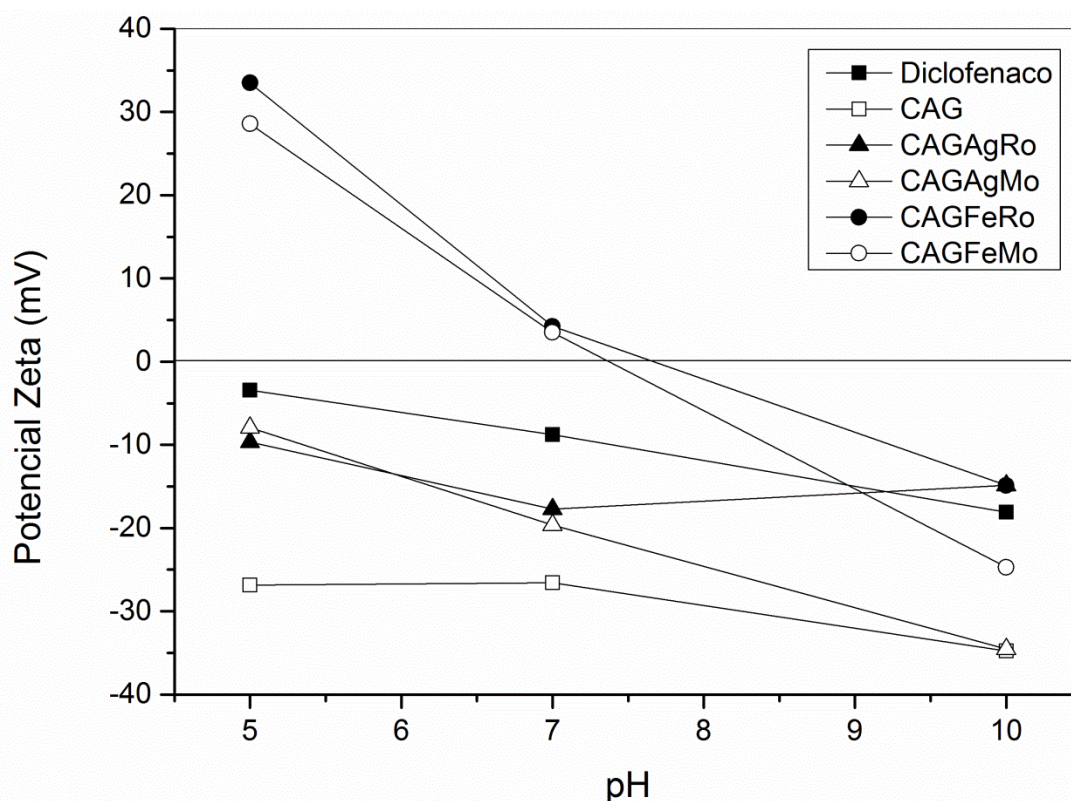
Com base nos resultados apresentados nos testes preliminares, as amostras 5 e 23 foram selecionadas para a continuidade do estudo de adsorção de diclofenaco de sódio e as amostras 14 e 32 para os ensaios de inativação de *E. coli*. O carvão puro foi usado para comparação em todos os ensaios. Portanto neste capítulo segue a caracterização dessas cinco amostras. A nomenclatura das amostras está apresentada na Tabela 9.

**Tabela 9 Nomenclatura dos materiais.**

| Amostra                                    | Nomenclatura |
|--|--------------|
| 01 – CAG                                   | CAG          |
| 05-1 % CAGFeRo (60 g L <sup>-1</sup> )12 h | CAGFeRo      |
| 23-1 % CAGFeMo (60 g L <sup>-1</sup> )12 h | CAGFeMo      |
| 14-1 % CAGAgRo (60 g L <sup>-1</sup> )12 h | CAGAgRo      |
| 32-1 % CAGAgMo (60 g L <sup>-1</sup> )12 h | CAGAgMo      |

### 5.3.1 Potencial Zeta

O potencial zeta verifica a variação da carga na superfície do adsorvente em função do pH do meio. De acordo com (Verwey *et al.*, 1999) a acidez ou a alcalinidade da solução tem um impacto significativo na superfície da suspensão coloidal, uma vez que afetam a distribuição eletrostática. O efeito de diferentes pH no potencial zeta da suspensão de partículas é mostrado na Figura 7.



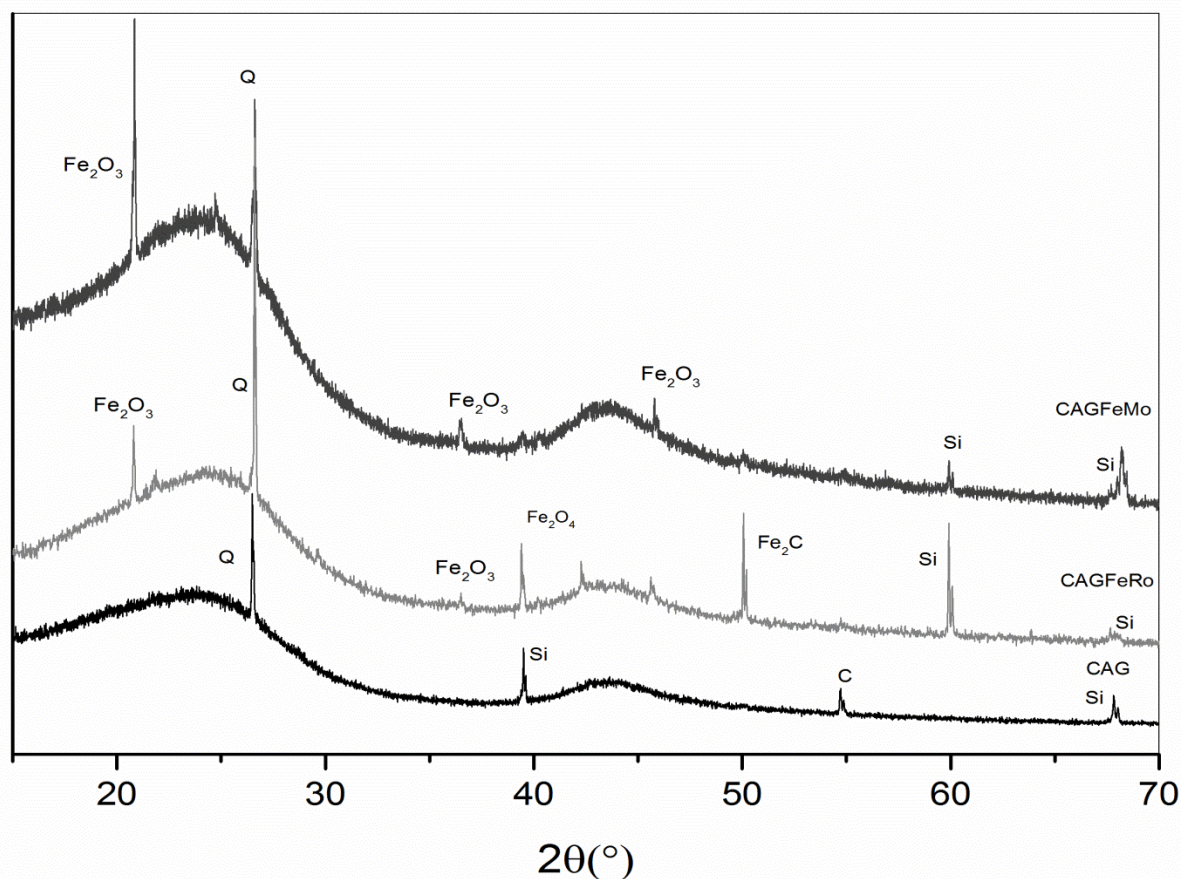
**Figura 7 Potencial zeta da solução de diclofenaco de sódio e dos adsorventes produzidos em relação ao pH do meio.**

A Figura 7 mostra que os adsorventes CAG, CAGAgRo e CAGAgMo possuem cargas negativas para a faixa de pH estudada, assim como o diclofenaco de sódio, gerando uma força de repulsão na adsorção, explicando assim a menor capacidade de adsorção do CAG e dos adsorventes modificados com Ag. Segundo Al Mahrouqi *et al.* (2017) a carga na superfície do adsorvente é equilibrada por uma diminuição relativa na concentração de íons da solução com a mesma carga que a superfície e aumenta a concentração de íons com a carga da solução oposta como a superfície. Desta forma os adsorventes modificados com ferro (CAGFeRo e CAGFeMo) adquirem uma superfície positiva quando adicionados em solução ácida e neutra, de modo que em ambientes básicos, a superfície torna-se negativa devido à dissociação de Fe-OH seguida pela formação de Fe<sup>-</sup>O<sup>-</sup> (Schwertmann e Cornell, 2008). Este comportamento é semelhante ao encontrado por Santos *et al.* (2016) quando sintetizou nanopartículas de óxido de ferro para utilização no tratamento de água.

Sang *et al.* (2016) investigaram a síntese de nanopartículas de prata em nanoesferas de carbono e encontraram resultados parecidos com o desse trabalho. Segundo estes autores o CAG é mais negativo que o CAGAgRo e CAGAgMo por possuir superfície constituída por grupos funcionais de hidroxilas (OH).

#### 4.3.2 Difração de raios-X (DRX)

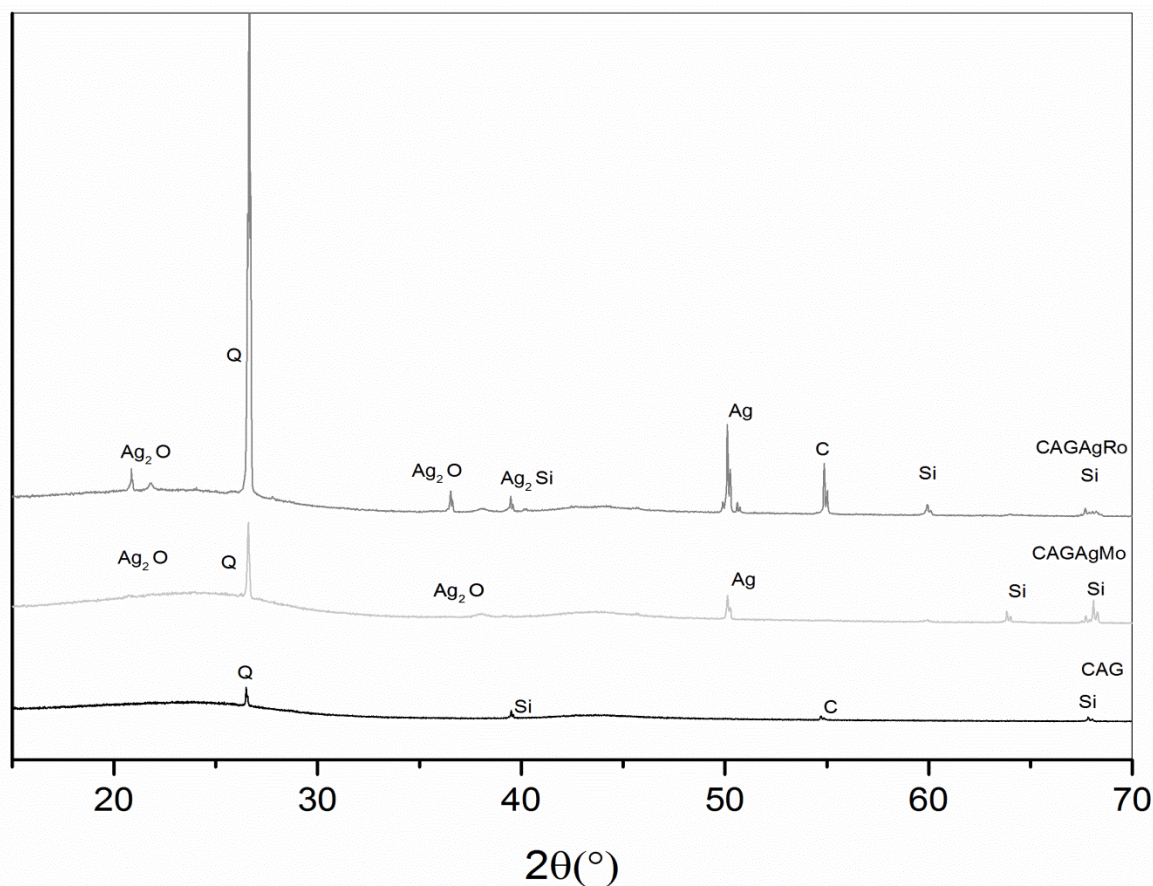
Os difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 8 e 9 foram utilizados para a determinação das características estruturais e composicionais das amostras produzidas. O CAG foi usado como referência na comparação com as demais amostras. Nas amostras analisadas, encontram-se algumas substâncias que se formaram após o tratamento das amostras com a adição dos íons metálicos.



**Figura 8** Difratomogramas de raios-X dos carvões ativados modificados com Fe utilizando o método da síntese verde.

O CAG foi usado como referência na comparação com as demais amostras. Os picos alargados observados na região de 20 a 27° são considerados de natureza amorfa de carbono (Zhang *et al.*, 2004), sugerindo uma estrutura desordenada da matriz carbonácea. Pode se observar nas amostras GAGFeRo e GAGFeMo a presença de picos referentes aos compostos de ferro, principalmente  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (hematita) em valores de  $2\theta = 20,5^\circ, 36,8^\circ, 45,4^\circ, 57,5^\circ, 62,8^\circ$ . Huang, L. *et al.* (2014b) também encontraram hematita quando sintetizaram nanopartículas de ferro utilizando extratos de chá e  $FeSO_4$  como fonte de íons.

Picos de sílica e carbono provenientes do carvão ativado, também podem ser observados nos difratogramas, sendo que a presença de picos indicativos de estruturas C-Fe sugerem que, em alguns pontos, átomos de ferro se ligaram a esses compostos. Os picos de quartzo são oriundos do porta amostra utilizado no difratôgrama.



**Figura 9** Difratomogramas de raios-X dos carvões ativados modificados com Ag utilizando o método da síntese verde.

Os picos característicos da prata metálica em  $2\theta = 50,1^\circ$  são bem visíveis em ambas as amostras funcionalizadas. Picos de óxido de prata também podem ser observados em  $2\theta = 21,1^\circ$  e  $38,1^\circ$ , assim como encontrado por outros autores (Huang *et al.*, 2011; Goscianska *et al.*, 2012).

O diâmetro (D) médio do cristalito estimado pela equação de Scherrer para as amostras impregnadas com compostos de ferro ou prata utilizando o método da síntese verde com extrato de folha de romã ou *Moringa oleifera* estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** Diâmetro (D) médio do cristalito estimado pela equação de Scherrer (utilizando o pico em 2 theta indicado na tabela).

| Amostra | 2 theta (graus) | D (nm) |
|---------|-----------------|--------|
| CAGFeRo | 20,50           | 91,99  |
| CAGFeMo | 20,50           | 99,72  |
| CAGAgRo | 50,15           | 99,09  |
| CAGAgMo | 50,15           | 86,24  |

O diâmetro médio das partículas de compostos de ferro e prata (Tabela 10) são inferiores a 100 nm. Pode então ser observado que o método proposto foi eficiente para a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro, prata metálica e óxido de prata, demonstrando assim a funcionalidade do material obtido.

### 5.3.3 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

Os parâmetros da caracterização textural das amostras produzidas com carvão ativado sem impregnação e das amostras impregnadas com metais, como área superficial específica BET, área de microporos (método t), diâmetro médio de poros (dp), volume total de poros, volume de microporos (método HK), volume mesoporos (método BJH), estão apresentados na Tabela 11. Os valores foram obtidos por meio do programa Quantachrome.

O carvão ativado puro foi usado como referência na comparação com as demais amostras, e apresentou área superficial de  $669 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , e poros com diâmetro médio de 0,98 nm (9,85 Å). Os parâmetros analisados mostraram que o material utilizado se caracteriza pela predominância de microporos (método HK  $0,287 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ).

**Tabela 11 Parâmetros da caracterização textural das amostras impregnadas com nanopartículas de ferro ou prata.**

| Amostras | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{mg}^2 \text{ g}^{-1}$ ) | $S_{\text{mic}}$<br>t ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) | Dp<br>(nm) | $V_p$<br>( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) | $V_{\text{mic}}$<br>( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) | $V_{\text{meso}}$<br>( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) |
|----------|--|---|------------|---|--|---|
| CAG      | 669  | 469   | 0,98       | 0,329                                     | 0,287  | 0,039   |
| CAGFeRo  | 639  | 386   | 1,03       | 0,329                                     | 0,283  | 0,037   |
| CAGFeMo  | 422  | 283   | 1,20       | 0,254                                     | 0,219  | 0,022   |
| CAGAgRo  | 642  | 296   | 9,24       | 0,297                                     | 0,259  | 0,029   |
| CAGAgMo  | 569  | 401   | 11,97      | 0,340                                     | 0,277  | 0,031   |

Após a modificação da superfície do carvão ativado com a impregnação de prata e ferro, nota-se que houve alteração dos valores dos parâmetros observados. As amostras impregnadas sofreram reduções na área superficial específica. De acordo com Goscianska *et al.* (2012) este fenômeno pode ser justificado devido à parte dos poros da estrutura do carvão ativado ser obstruída totalmente e/ou parcialmente pela impregnação dos compostos metálicos, diminuindo assim suas características originais, resultante da interação entre os metais adicionados e o carvão ativado. L. Y. Lam e Hu (2003) modificaram o carvão ativado com Cu e também ocorreu à deposição do metal nos poros. Segundo esses autores a obstrução pode ocorrer tanto externa quanto internamente aos poros.

Um pequeno volume de mesoporos foi observado através do método BJH, o que não altera a característica microporosa das amostras. O diâmetro médio de microporos do CAG, CAGFeRo e CAGFeMo são menores que 2 nm. De acordo com a classificação IUPAC as amostras obtidas são predominantemente microporosas. Já o CAGAgRo e CAGAgMo são mesoporosas (diâmetro médio entre 2 e 50 nm). Arakawa *et al.* (2015) encontraram resultados similares ao modificar carvão ativado com nanopartículas de Ag e Cu.

Analisando os dados da Tabela 11, observa-se que a modificação do carvão ativado com a impregnação de prata e ferro em sua superfície não alterou sua característica microporosa.

As Figuras 10 e 11 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K para os adsorventes

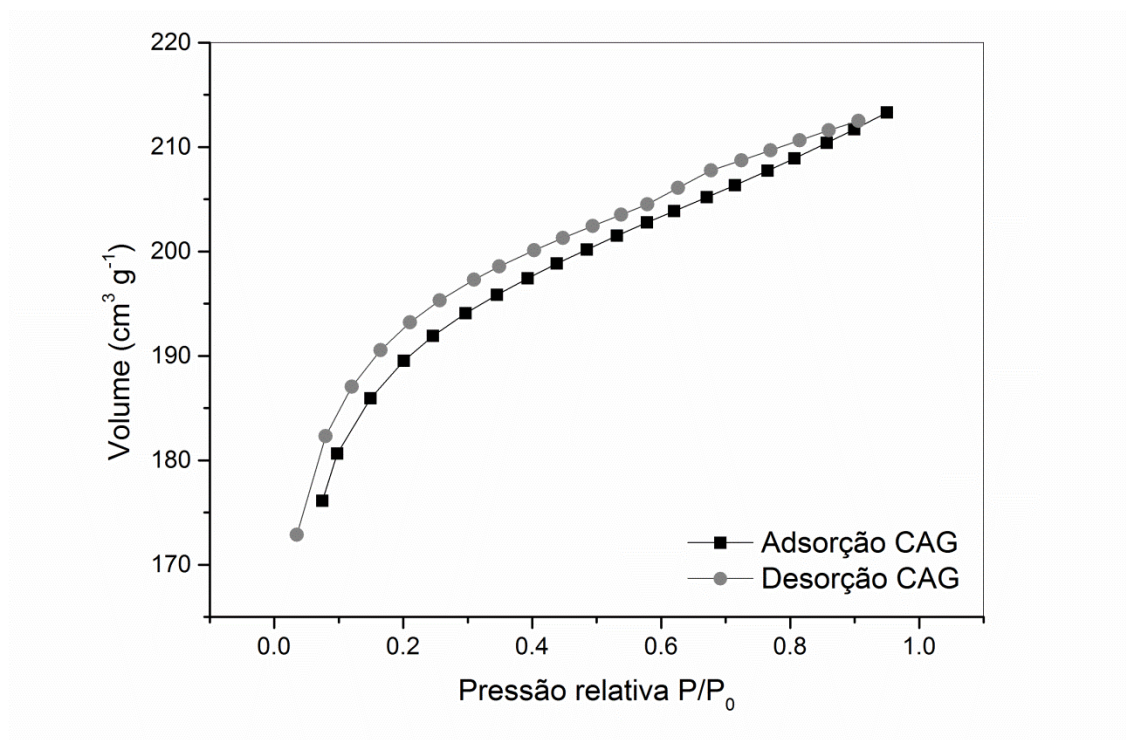


Figura 10 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio do adsorvente CAG.

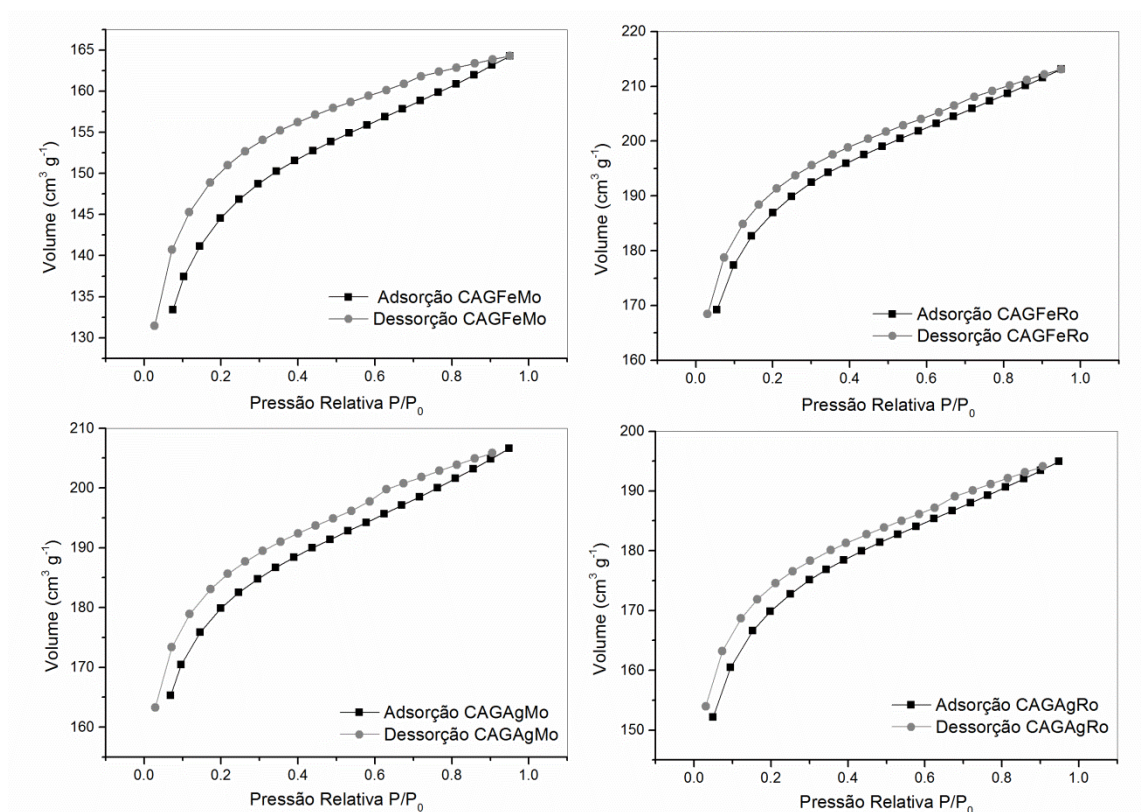


Figura 11 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos adsorventes CAGFeMo, CAGFeRo, CAGAgMo e CAGAgRo.

As isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  apresentadas nas Figuras 10 e 11 mostram que tanto para o CAG quanto para os adsorventes



funcionalizados suas formas de acordo com a classificação IUPAC são do tipo I, confirmando o caráter microporoso dos materiais adsorventes e indicando que a adsorção ocorre em monocamadas com área externas relativamente pequenas e área interna altamente desenvolvida.

Baseado nos dados obtidos por BET, onde temos a diminuição das áreas superficiais com a impregnação, torna-se importante avaliar a morfologia das partículas formadas e das superfícies dos materiais obtidos, bem como a composição elementar das superfícies das amostras. Sendo assim, foram realizadas análises de MEV/EDX.

#### 5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de raio-X (EDX)

As morfologias dos adsorventes puro e funcionalizados com nanopartículas de compostos Fe e Ag foram investigadas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo a magnitude de 2000x em relação ao tamanho real e estão apresentadas nas Figuras 12 a 16.

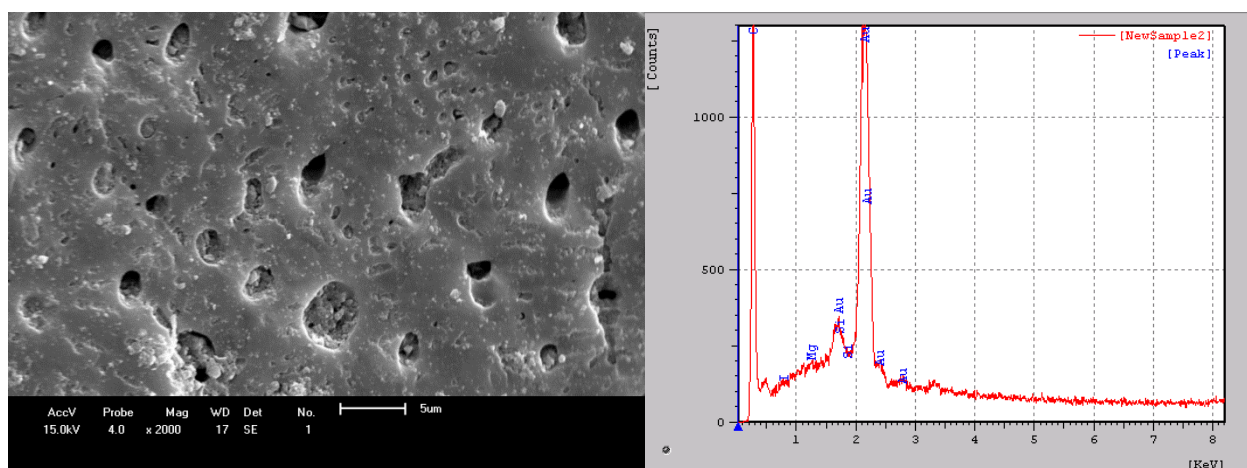


Figura 12 Microscopia Eletrônica de Varredura e espectro de EDX do CAG.

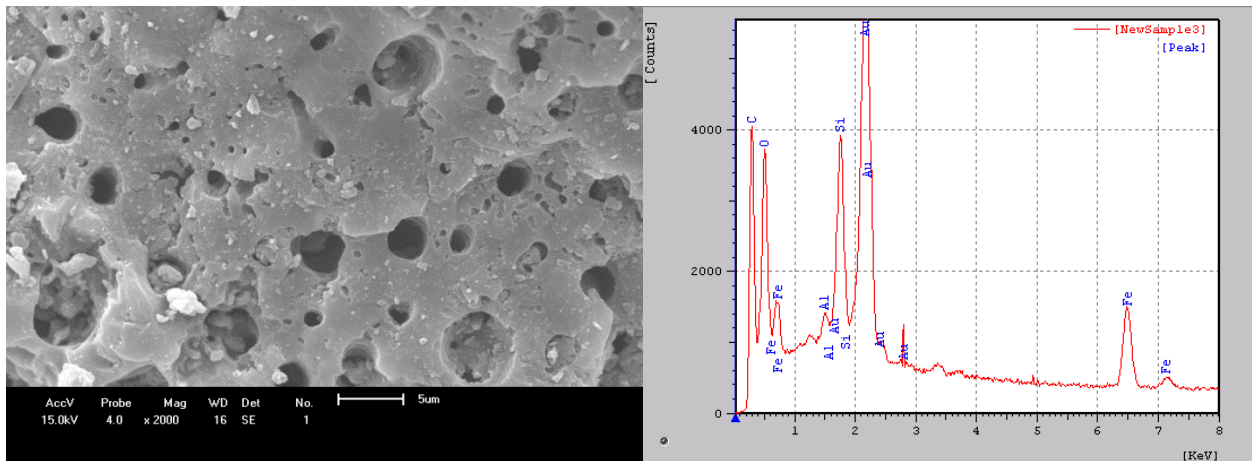


Figura 13 Microscopia Eletrônica de Varredura e espectro de EDX do CAGFeRo.

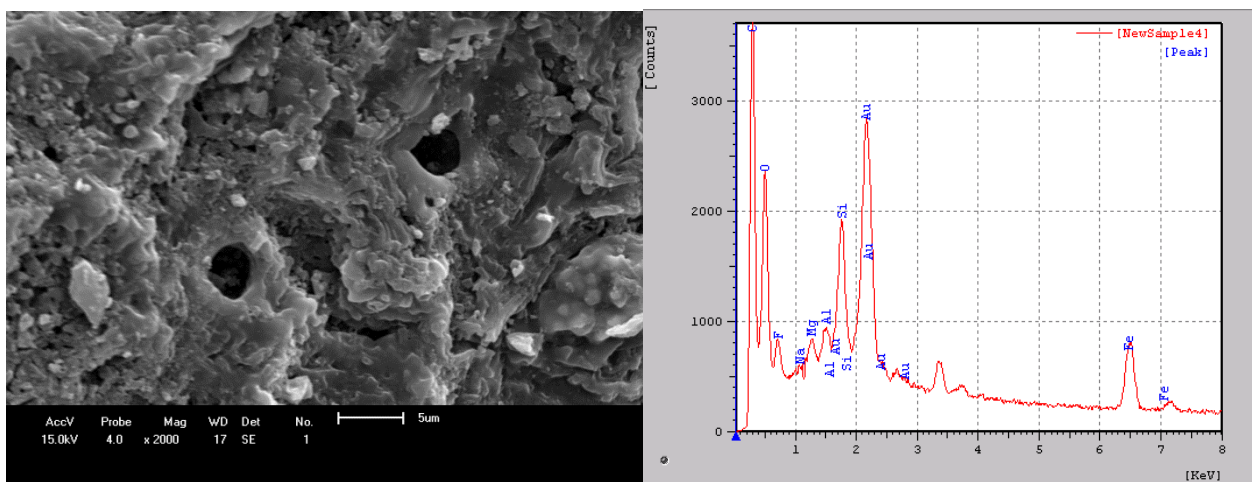


Figura 14 Microscopia Eletrônica de Varredura e espectro de EDX do CAGFeMo.

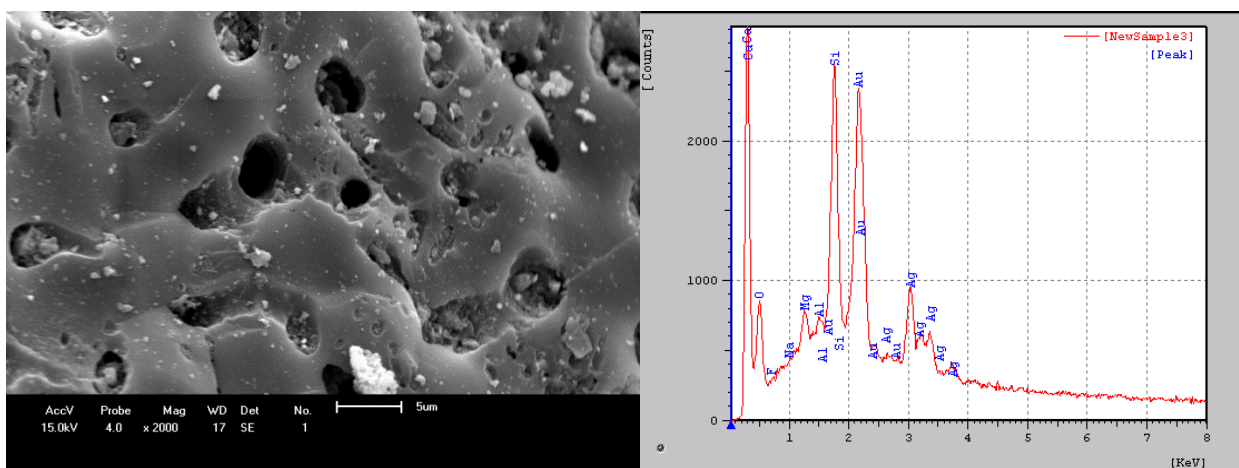
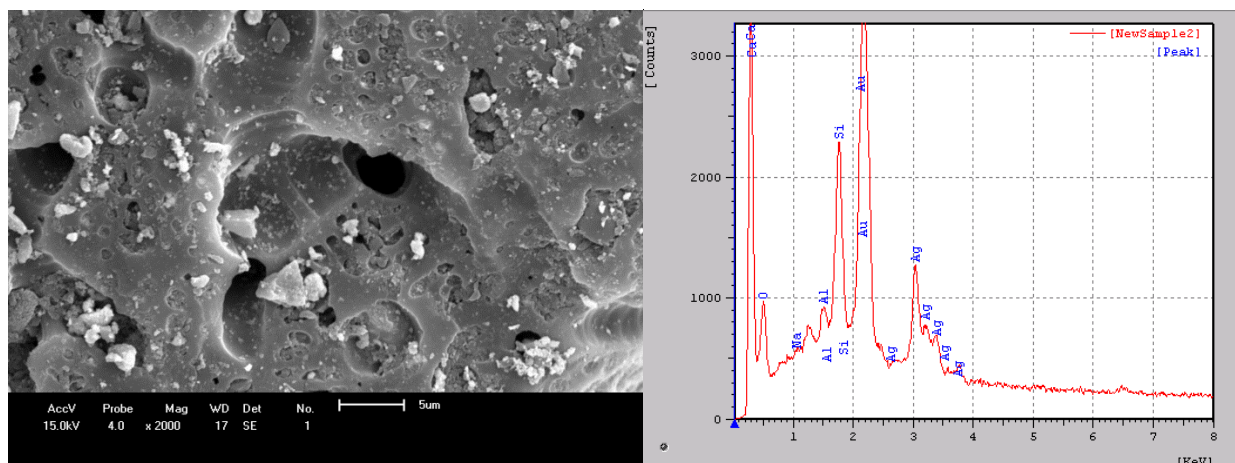


Figura 15 Microscopia Eletrônica de Varredura e espectro de EDX do CAGAgRo.



**Figura 16** Microscopia Eletrônica de Varredura e espectro de EDX do CAGAgMo.

Nas Figuras 13 a 16, pode-se verificar a aglomeração de muitas partículas na superfície do carvão ativado quando comparado com o carvão ativado puro (Figura 12), também, após a impregnação, o carvão ativado apresentou uma superfície rugosa e irregular.

Wang *et al.* (2015) investigaram a redução de nanopartículas de prata na superfície do carvão ativado e segundo esses autores o aglomerado presente na superfície do carvão ativado após a modificação refere-se às nanopartículas metálicas. Os mesmos resultados foram encontrados por Rai *et al.* (2015) quando modificaram o carvão ativado com nanopartículas de ferro.

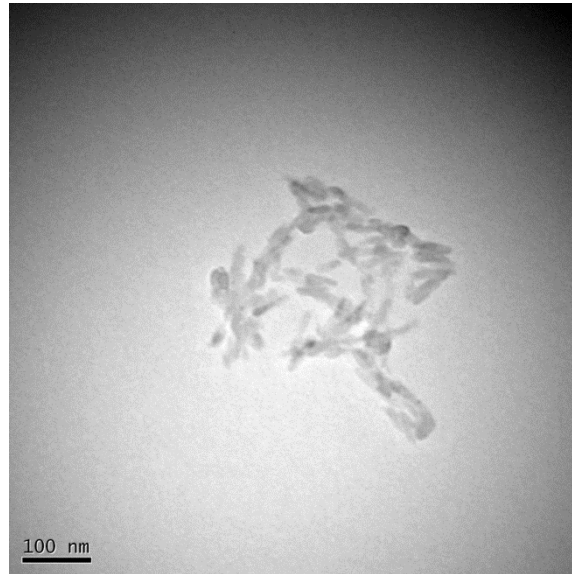
A presença de nanopartículas de compostos de ferro ou prata pode ser comprovada pelos espectros de EDX, onde se pode observar também carbono, oxigênio e sílica proveniente do carvão ativado, já o ouro encontrado nas amostras é devido ao processo de metalização das amostras, necessário a realização da análise.

### 5.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

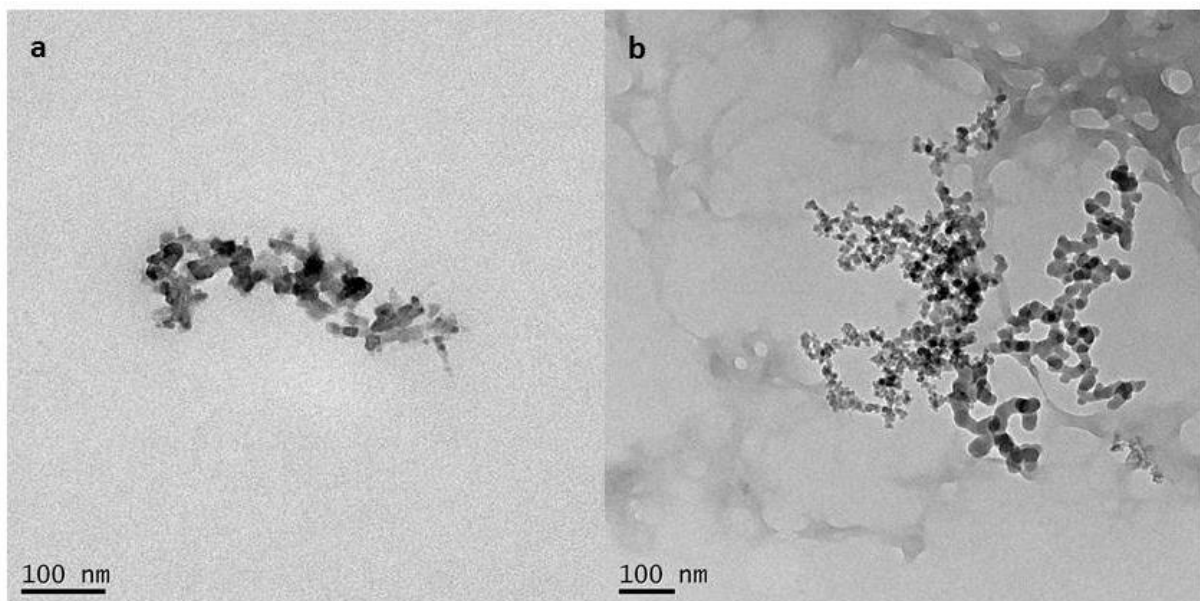
As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão são complementares entre si na observação morfológica do carvão ativado. As informações obtidas pelas imagens da microscopia de varredura são úteis para uma análise mais geral da morfologia externa da amostra. Por outro lado, a microscopia de transmissão permite a distinção

entre o carvão ativado e outros elementos impregnados em sua superfície e a visualização de partículas posicionadas externa ou internamente ao carvão ativado bem como o estudo do tamanho das partículas (Dresselhaus *et al.*, 2010).

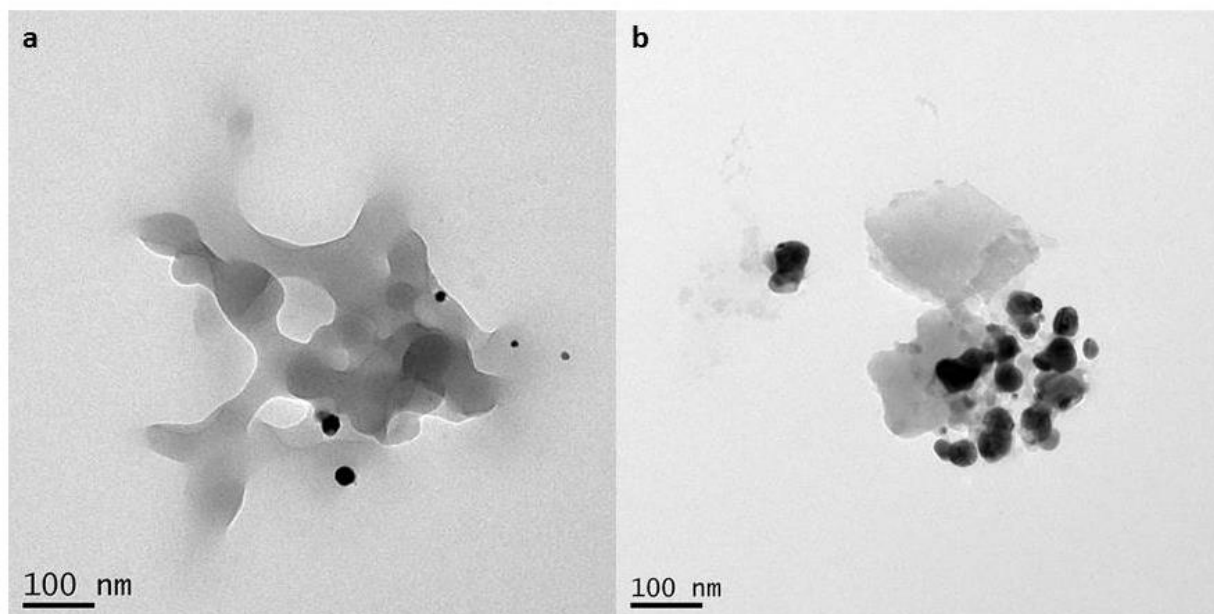
As imagens de MET do carvão ativado puro e modificado com nanopartículas de ferro e prata são apresentadas nas Figuras 17 a 19.



**Figura 17** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão do CAG, magnitude de 100.000x.



**Figura 18** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, magnitude de 100.000x. a) CAGFeRo, b) CAGFeMo.



**Figura 19** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão, magnitude de 100.000x. a) CAGAgRo, b) CAGAgMo.

O tamanho, morfologia e nanoestruturas das amostras foram observados por microscopia eletrônica de transmissão. Devido à diferença de contraste, as nanopartículas de prata e ferro podem ser vistas como pontos escuros sobreposto na superfície do carvão ativado (Srinivasan *et al.*, 2013; Venkata Ramana *et al.*, 2013).

Na amostra do CAG (Figura 17) observa-se apenas a morfologia do carvão ativado, como era esperado. As micrografias das amostras de carvão ativado com nanopartículas de Fe e Ag (Figuras 18 e 19) mostraram que as partículas possuem um diâmetro médio inferior a 100 nm, estando de acordo com os resultados obtidos na análise de DRX (Figuras 8 e 9). Em alguns casos, regiões mais escuras com diâmetro superior aos de 100 nm indicam agregação das nanopartículas de compostos metálicos (Das *et al.*, 2011; Cheng *et al.*, 2014). Os extratos utilizados como agentes redutores a base de folha de romã ou folha de *Moringa oleifera* no método de síntese verde foram eficientes na obtenção de partículas na faixa de 100 nm, comprovando que o método proposto é eficiente na obtenção de nanopartículas de compostos metálicos.

### 5.3.6 Análise de metais lixiviados na água

Análises de lixiviação dos metais foram realizadas com o intuito de verificar se os metais impregnados no carvão ativado estão sendo liberados na água no processo de adsorção. Para tanto, foram realizados ensaios em batelada, nas mesmas condições usadas para adsorção (massa de adsorvente de 0,12 g, 50 ml de água deionizada, 25° C e 130 rpm). Na Tabela 12 estão apresentados resultados da concentração de extraíveis dos metais Ag e Fe.

**Tabela 12 Lixiviação de metais em água.**

| Amostra | Concentração de metal lixiviado (mg L <sup>-1</sup> ) | Padrão de potabilidade Portaria 2914/2011 (mg L <sup>-1</sup> ) | ABNT NBR 16098:20 |
|---------|---|---|-------------------|
| CAGFeRo | 1,00  | 2,4   | -                 |
| CAGFeMo | 1,03  | 2,4   | -                 |
| CAGAgRo | 0,10  | -   | 0,1               |
| CAGAgMo | 0,07  | -   | 0,1               |

Pelos resultados apresentados na Tabela 12 para todos os adsorventes analisados a concentração de Ag ou Fe ficou dentro do limite estipulado pela Portaria 2914/2011 consolidada pela Portaria de consolidação 5/2017 e pela ABNT NBR 16098:2012. Portanto o processo de impregnação por síntese verde proposto neste trabalho mostrou ser eficiente na impregnação de carvão ativado com metais. Sendo assim os adsorventes podem ser aplicados no tratamento de água para consumo humano.

### 5.4 Análises de adsorção em batelada

Os ensaios de adsorção em batelada foram conduzidos apenas para as amostras impregnadas com nanopartículas de compostos de ferro baseado nos ensaios preliminares que mostraram que as amostras impregnadas com prata não demonstraram potencial na adsorção do diclofenaco de sódio que justifique o uso na adsorção. O CAG foi usado como parâmetro de comparação para todos os ensaios em batelada.

### 5.4.1 Efeito do pH da solução

O pH da solução é um parâmetro importante na adsorção de um contaminante e afeta a adsorção de fármacos (Rovani *et al.*, 2014; Saucier *et al.*, 2015). O diclofenaco de sódio em valores de pH menores que o seu  $pK_a$  (4,20) se encontra em sua forma neutra, diminuindo a solubilidade em água. Foi observada a precipitação do diclofenaco de sódio nessa faixa de pH, e, portanto, o estudo foi realizado com faixa de pH acima do valor de  $pK_a$  como mostra a Figura 20.

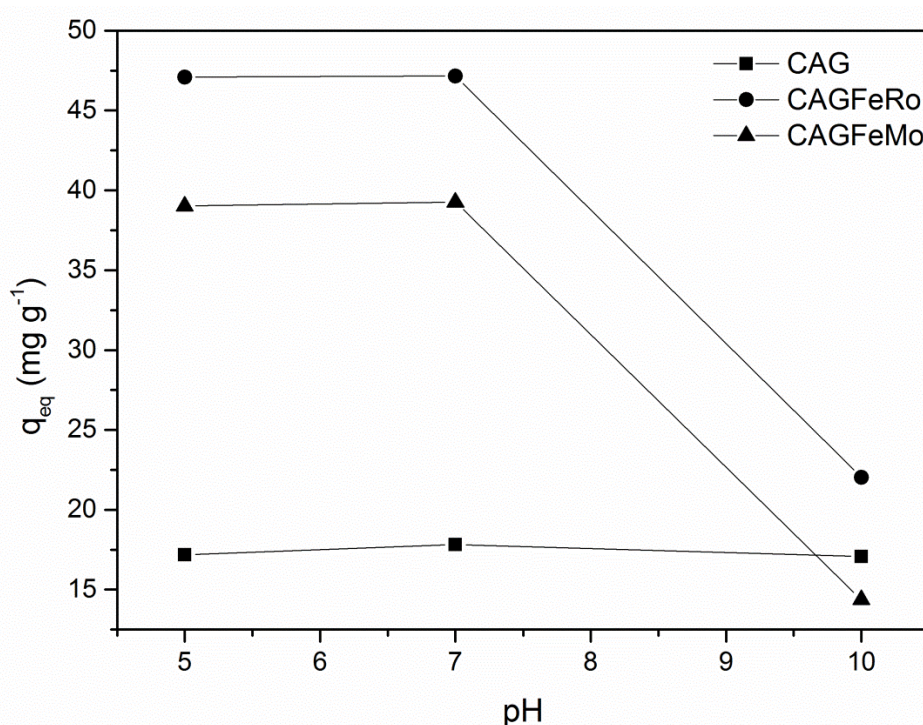


Figura 20 Efeito do pH da solução sobre a adsorção de diclofenaco de sódio usando GAC, GACFeRo e GACFeMo.

É possível observar na Figura 20 que os adsorventes CAGFeRo e CAGFeMo tiveram maior capacidade de adsorção (47,16 e 39,26  $mg\ g^{-1}$  respectivamente) quando comparado com o CAG (17,82  $mg\ g^{-1}$ ).

Uma melhor capacidade de adsorção foi observada nos pH 5 e 7 para os adsorventes impregnados com ferro. Isso ocorre devido à atração eletrostática entre a superfície do adsorvente que se encontra carregada positivamente, como mostra a análise de potencial zeta (Figura 7) e as moléculas de diclofenaco de sódio carregadas negativamente. Com o aumento

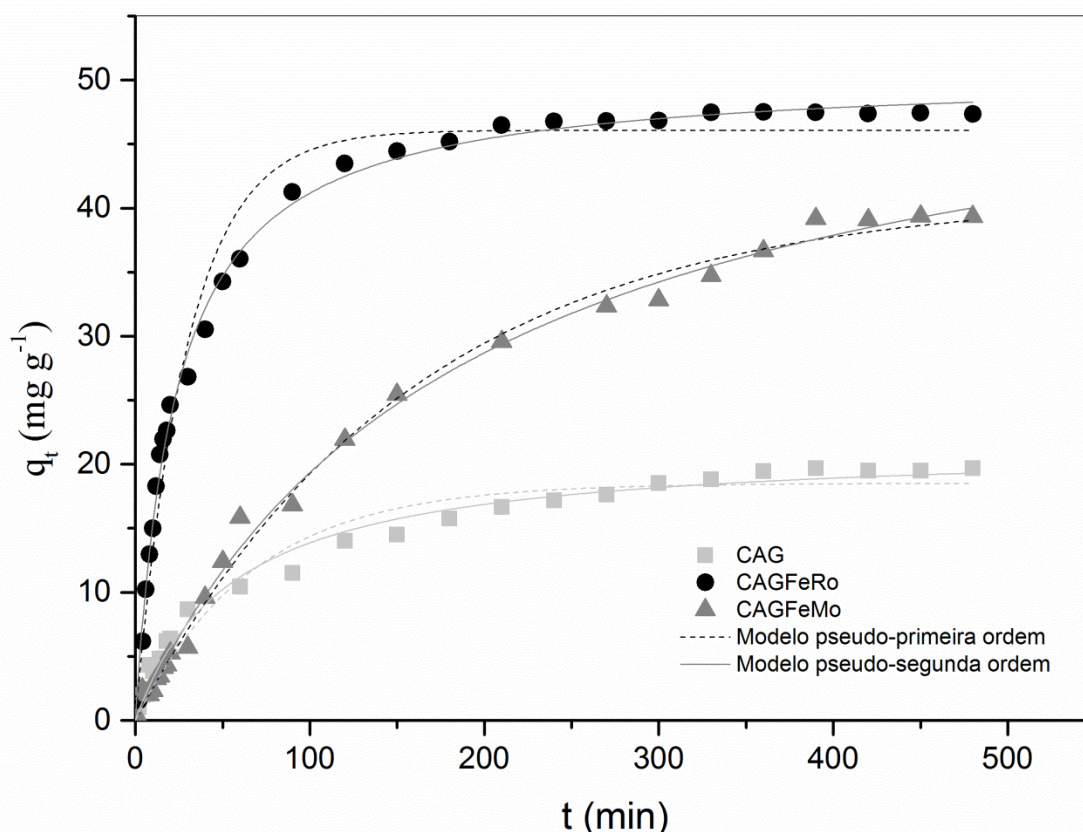
do pH a superfície dos adsorventes fica carregada negativamente ocorrendo repulsão eletrostática com as moléculas de diclofenaco de sódio, diminuindo significativamente a quantidade adsorvida. Zhao *et al.* (2017) observaram o mesmo comportamento utilizando goethita ( $\text{FeO}^-\text{OH}$ ) na adsorção de diclofenaco de sódio.

Também pode observar-se que o CAGFeRo apresentou capacidade de adsorção superior ao CAGFeMo, Segundo Abou El-Nour *et al.* (2010) os compostos fenólicos são os principais responsáveis pela síntese de nanopartículas, portanto a melhor capacidade de adsorção do CAGFeRo pode ser decorrente da maior quantidade de compostos fenólicos presente no extrato da romã.

#### **5.4.2 Cinética de adsorção**

Os pontos de equilíbrio da adsorção foram determinados para avaliar o efeito do tempo de contato na adsorção de diclofenaco de sódio em CAG, CAGFeRo e CAGFeMo. Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (Lagergren, 1898) e pseudossegunda (Ho *et al.*, 2000) em suas formas não lineares foram ajustados aos dados experimentais e estão representados na Figura 21.





**Figura 21** Curvas de cinéticas de adsorção do diclofenaco de sódio pelo CAG, CAGFeRo e CAGFeMo: Experimental e simulados pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

As cinéticas de adsorção apresentadas na Figura 21 mostram que para os três adsorventes estudados, no início do processo a adsorção ocorre mais rapidamente devido há um grande número de sítios ativos disponíveis e com o passar do tempo prossegue a uma taxa mais lenta devido ao número de sítios vazios diminuírem até o equilíbrio ser alcançado. O CAG apresentou uma capacidade de adsorção de  $19,68 \text{ mg g}^{-1}$  com um tempo de contato de 300 minutos, enquanto os adsorventes imoregnadas mostraram um aumento na capacidade de adsorção para  $46,78 \text{ mg g}^{-1}$  e  $39,19 \text{ mg g}^{-1}$  com um tempo de contato de 200 e 390 minutos para o CAGFeRo e para o CAGFeMo respectivamente. Os coeficientes de relação e os parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção de diclofenaco de sódio estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13 Parâmetros cinéticos de adsorção de diclofenaco de sódio.**

| Modelo cinético                                      | Adsorvente    |               |               |
|--|---------------|---------------|---------------|
|  | CAG           | CAGFeRo       | CAGFeMo       |
| $q_{\text{experimental}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | 19,68         | 46,78         | 39,19         |
| <b>Modelo Pseudoprimeira ordem</b>                   |               |               |               |
| $K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$                      | 0,0149        | 0,0063        | 0,0063        |
| $q_{\text{eq}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$           | 18,5127       | 46,0813       | 41,0104       |
| $R^2$  | 0,97          | 0,98          | 0,99          |
| <b>Modelo Pseudossegunda ordem</b>                   |               |               |               |
| $K_2 \text{ (g min}^{-1} \text{ mg}^{-1}\text{)}$    | $8,3909^{-4}$ | $8,6600^{-4}$ | $9,5346^{-5}$ |
| $q_{\text{eq}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$           | 21,5317       | 50,5630       | 55,7185       |
| $R^2$  | 0,98          | 0,99          | 0,99          |

De acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 12, os processos de adsorção de diclofenaco de sódio para todos os adsorventes estudados se ajustaram para ambos os modelos cinéticos, com coeficiente de correlação variando de 0,97 a 0,99.

Os valores de  $q_{\text{eq}}$  experimental e o  $q_{\text{eq}}$  derivado do modelo foram estimados pela aplicação do procedimento de identificação não linear e usando o método estatístico de dados e mínimos quadrados para formar a função objetivo (Equação 22), onde se observou que o  $q_{\text{eq}}$  experimental e o  $q_{\text{eq}}$  derivado do modelo de pseudossegunda ordem são mais próximos, indicando que os dados experimentais melhor se ajustaram a este modelo, assume que a velocidade de reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio e está, geralmente, associado à casos em que a taxa de adsorção/dessorção controla o processo adsortivo como um todo, comportando-se como uma reação química (HO & MCKAY, 1998).

Zhao *et al.*, (2017) estudou a adsorção de diclofenaco de sódio em goethita, atingindo o equilíbrio em 480 min e os dados experimentais também teve um melhor ajuste para pseudossegunda ordem. Já Oliveira *et al.*, (2017) estudou adsorção de diclofenaco de sódio em argila e os dados experimentais melhores se ajustaram para o modelo de pseudoprimeira ordem.

### 5.4.3 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção é importante para melhor entender o mecanismo de adsorção e conseqüentemente as interações entre o diclofenaco de sódio e os adsorventes usados nesse estudo. Os dados experimentais foram obtidos em três temperaturas (25, 35 e 45° C), variando a concentração inicial da solução de diclofenaco de sódio de 10 a 100 mg L<sup>-1</sup> a fim de alcançar o equilíbrio, e, por fim foram ajustados às isotermas de Langmuir e Freundlich.

Nas Figuras 22, 23 e 24 estão apresentados os dados experimentais e os ajustes dos modelos das isotermas de diclofenaco de sódio utilizando o CAG, CAGFeRo e CAFeMo. Os parâmetros estimados pelo ajuste dos modelos estão apresentados na Tabela 14.

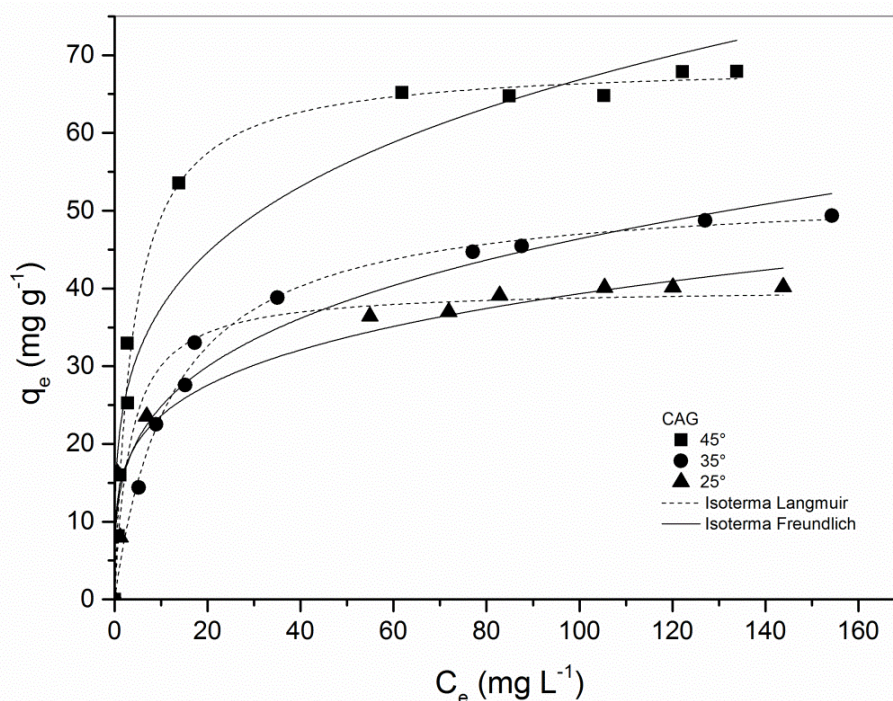


Figura 22 Comportamento das isotermas de adsorção de diclofenaco de sódio em diferentes temperaturas para o CAG em processo batelada: experimental e simulada pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

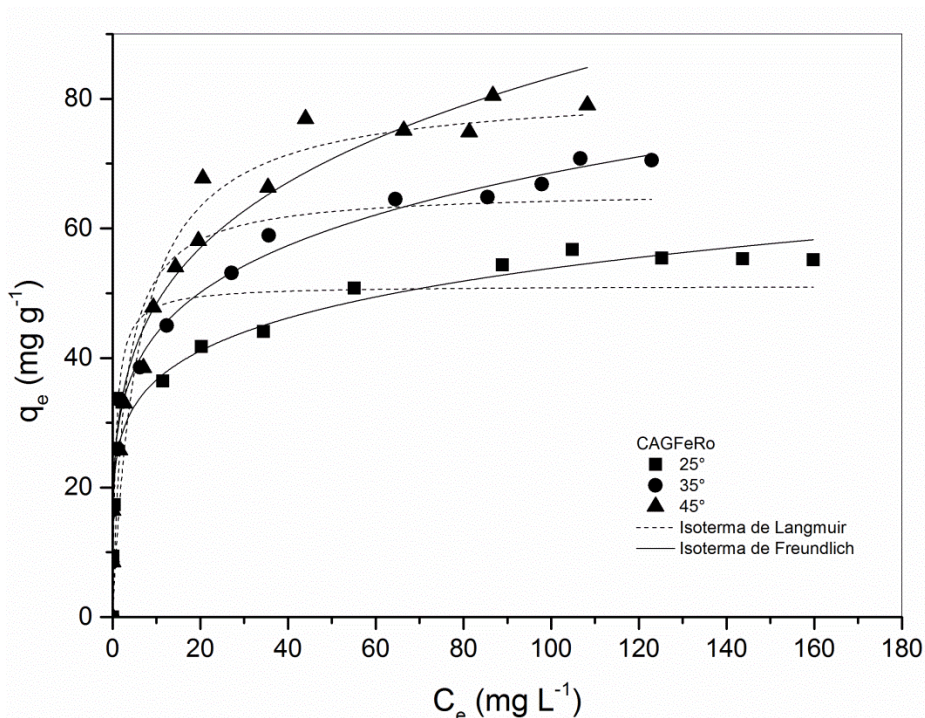


Figura 23 Comportamento das isotermas de adsorção de diclofenaco de sódio em diferentes temperaturas para o CAGFeRo em processo batelada: experimental e simulada pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

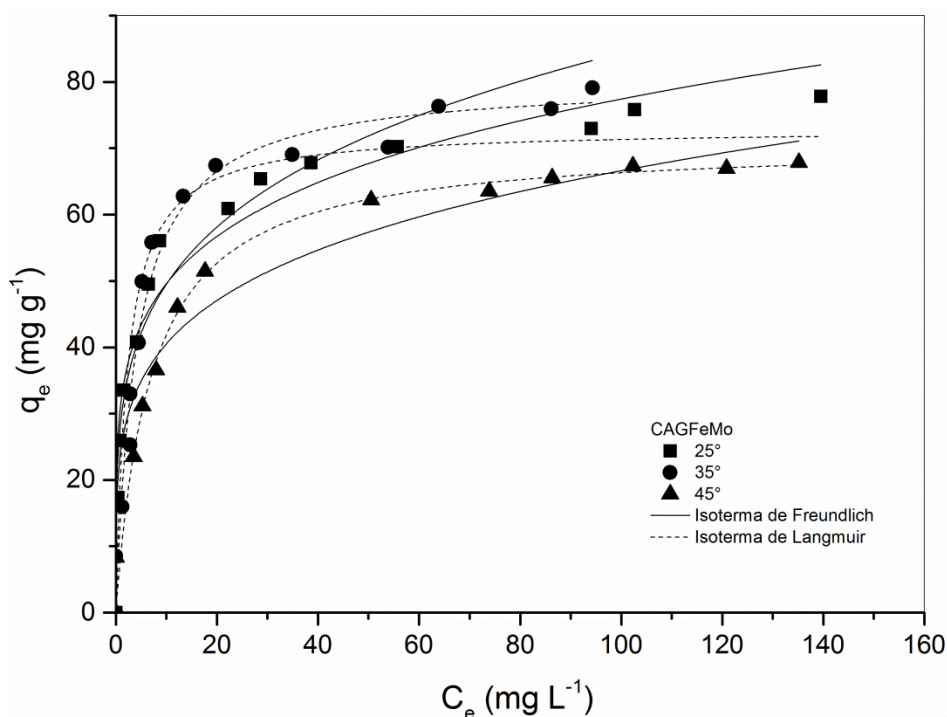


Figura 24 Comportamento das isotermas de adsorção de diclofenaco de sódio em diferentes temperaturas para o CAGFeMo em processo batelada: experimental e simulada pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Analisando a Tabela 14, percebe-se que os dois adsorventes impregnados mostraram maior capacidade de adsorção de diclofenaco de

sódio em todas as temperaturas estudadas quando comparado ao CAG. Isso se dá pela força de atração entre a superfície do adsorvente e as moléculas de adsorbato como já foi apresentado na análise de Potencial Zeta (Figura 7).

Ambos os modelos analisados apresentaram bom ajuste para todas as isotermas. Contudo, analisando os coeficientes de correlação do CAG, verificou-se que na temperatura de 25° C o melhor ajuste foi da isoterma de Freundlich, indicando que a adsorção ocorre em multicamadas, tendo a possibilidade de adsorção envolvendo ligação por forças físicas e químicas e que os sítios de ligações mais fortes da superfície são ocupados primeiro, diminuindo a força de ligação com o grau crescente de ocupação dos sítios, reduzindo assim a adsorção com o tempo devido à indisponibilidade de sítios de adsorção. Porém, com o aumento da temperatura a isoterma de Langmuir passa a ter um melhor ajuste, indicando que em temperaturas elevadas passando a adsorção ocorre em monocamada, existindo um número definido de sítios, que têm energia equivalente e que cada sítio só comporta uma molécula adsorvida, não ocorrendo interação entre as moléculas.

**Tabela 14** Parâmetros estimados pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para a adsorção de diclofenaco de sódio em CAG, CAGFeRo e CAGFeMo.

| <b>CAG</b>                             |              |              |              |
|--|--------------|--------------|--------------|
| <b>Modelos</b>                         | <b>25° C</b> | <b>35° C</b> | <b>45° C</b> |
| <b>Langmuir</b>                        |              |              |              |
| $q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | 40,07        | 52,83        | 68,99        |
| $b$ (L mg <sup>-1</sup> )              | 0,30         | 0,08         | 0,24         |
| $R^2$                                  | 0,92         | 0,97         | 0,99         |
| <b>Freundlich</b>                      |              |              |              |
| $K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )            | 14,17        | 13,25        | 21,03        |
| $N$                                    | 0,22         | 0,27         | 0,25         |
| $R^2$                                  | 0,95         | 0,96         | 0,92         |
| <b>CAGFeRo</b>                         |              |              |              |
| <b>Modelos</b>                         | <b>25° C</b> | <b>35° C</b> | <b>45° C</b> |
| <b>Langmuir</b>                        |              |              |              |
| $q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | 51,19        | 65,87        | 81,67        |
| $b$ (L mg <sup>-1</sup> )              | 1,45         | 0,38         | 0,17         |
| $R^2$                                  | 0,91         | 0,89         | 0,90         |
| <b>Freundlich</b>                      |              |              |              |
| $K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )            | 24,86        | 27,94        | 28,13        |
| $N$                                    | 0,16         | 0,20         | 0,23         |
| $R^2$                                  | 0,95         | 0,94         | 0,93         |
| <b>CAGFeMo</b>                         |              |              |              |
| <b>Modelos</b>                         | <b>25° C</b> | <b>35° C</b> | <b>45° C</b> |
| <b>Langmuir</b>                        |              |              |              |
| $q_{\text{máx}}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | 72,96        | 80,21        | 70,91        |
| $b$ (L mg <sup>-1</sup> )              | 0,43         | 0,24         | 0,14         |
| $R^2$                                  | 0,94         | 0,97         | 0,95         |
| <b>Freundlich</b>                      |              |              |              |
| $K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )            | 31,76        | 29,06        | 24,64        |
| $N$                                    | 0,19         | 0,23         | 0,21         |
| $R^2$                                  | 0,96         | 0,90         | 0,90         |

O mesmo comportamento pode ser observado para o CAGFeMo, porém o CAGFeRo mostrou um melhor ajuste para a isoterma de Freundlich para todas as temperaturas estudadas. Além disso, os valores de  $1/n$  encontrados para todas as isotermas foram maior do que a unidade. Segundo Do Nascimento *et al.* (2014) sugere que o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, existindo uma forte atração intermolecular entre os dois.

O parâmetro  $R_L$  é um dado importante fornecido pela isoterma de Langmuir, que relaciona a constante de afinidade de Langmuir ( $b$ ) e fornece o grau de afinidade do soluto pelos sítios do material adsorvente. Os valores

de  $R_L$  dos três adsorventes estudados foram calculados e estão apresentados na Tabela 15.

**Tabela 15** Parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir  $R_L$ .

| $C_0$ | $R_L$ |       |       |         |       |       |         |       |       |
|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|
|       | CAG   |       |       | CAGFeRo |       |       | CAGFeMo |       |       |
|       | 25° C | 35° C | 45° C | 25° C   | 35° C | 45° C | 25° C   | 35° C | 45° C |
| 20    | 0,142 | 0,384 | 0,384 | 0,033   | 0,116 | 0,227 | 0,104   | 0,172 | 0,263 |
| 40    | 0,076 | 0,238 | 0,238 | 0,016   | 0,061 | 0,128 | 0,054   | 0,094 | 0,151 |
| 60    | 0,052 | 0,172 | 0,172 | 0,011   | 0,042 | 0,089 | 0,037   | 0,064 | 0,106 |
| 80    | 0,040 | 0,135 | 0,135 | 0,008   | 0,031 | 0,068 | 0,028   | 0,049 | 0,081 |
| 100   | 0,032 | 0,111 | 0,111 | 0,006   | 0,025 | 0,055 | 0,022   | 0,040 | 0,066 |
| 120   | 0,027 | 0,094 | 0,094 | 0,005   | 0,021 | 0,046 | 0,019   | 0,033 | 0,056 |
| 140   | 0,023 | 0,081 | 0,081 | 0,004   | 0,018 | 0,040 | 0,016   | 0,028 | 0,048 |
| 160   | 0,020 | 0,072 | 0,072 | 0,004   | 0,016 | 0,035 | 0,014   | 0,025 | 0,042 |
| 180   | 0,018 | 0,064 | 0,064 | 0,003   | 0,014 | 0,031 | 0,012   | 0,022 | 0,038 |
| 200   | 0,016 | 0,058 | 0,058 | 0,003   | 0,012 | 0,028 | 0,011   | 0,020 | 0,034 |
| 220   | 0,014 | 0,053 | 0,053 | 0,003   | 0,011 | 0,026 | 0,010   | 0,018 | 0,031 |
| 240   | 0,013 | 0,049 | 0,049 | 0,002   | 0,010 | 0,023 | 0,009   | 0,017 | 0,028 |
| 260   | 0,012 | 0,045 | 0,045 | 0,002   | 0,010 | 0,022 | 0,008   | 0,015 | 0,026 |
| 280   | 0,011 | 0,042 | 0,042 | 0,002   | 0,009 | 0,020 | 0,008   | 0,014 | 0,024 |
| 300   | 0,010 | 0,040 | 0,040 | 0,002   | 0,008 | 0,019 | 0,007   | 0,013 | 0,023 |

Como pode ser observado na Tabela 15, para todas as concentrações e temperaturas estudadas os parâmetros de equilíbrio apresentaram valores maiores que zero e menores que um, indicando que o processo de adsorção de diclofenaco de sódio é favorável, uma vez que para  $R_L > 1$ , o processo é não favorável, para  $R_L = 1$  é linear, para  $0 < R_L < 1$  é favorável e para  $R_L = 0$  é irreversível (Foo e Hameed, 2010). *Bhadra et al.*, (2016) estudou adsorção de diclofenaco de sódio em carvão ativado oxidado e também encontraram valores de  $R_L > 1$  indicando que o processo é favorável.

#### 5.4.4 Termodinâmica de adsorção

O estudo dos parâmetros termodinâmicos de adsorção se baseia na determinação das grandezas de variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), variação da entropia do sistema ( $\Delta S^\circ$ ) e variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) e determinam se o processo é ou não espontâneo, além de endotérmico ou

exotérmico. Estes parâmetros foram determinados a partir da variação da constante de equilíbrio do processo de adsorção de diclofenaco de sódio com a temperatura e calculados pelas Equações 10, 11 e 12. Os parâmetros termodinâmicos dos três adsorventes estudados estão expostos na Tabela 16.

**Tabela 16 Parâmetros termodinâmicos da adsorção de diclofenaco de sódio por CAG, CAGFeRo e CAGFeMo.**

|         | $\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) |          |          | $\Delta H^\circ$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^\circ$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) |
|---------|--|----------|----------|---|---|
|         | T (K)=298                                | T=308    | T=318    |   |   |
|         | CAG                                      | -8,0539  | -10,3752 | -10,3664                                    | 1,4902  |
| CAGFeRo | -11,5182                                 | -12,4832 | -13,4708 | 5,1201                                      | 0,011746  |
| CAGFeMo | -9,7375                                  | -10,9255 | -13,0231 | 5,1201                                      | 0,011746  |

Os valores negativos para  $\Delta G^\circ$  encontrados para os três adsorventes estudados indicam que o processo de adsorção de diclofenaco de sódio acontece de forma espontânea e favorável com o aumento da temperatura, além disso, é possível observar que a impregnação do carvão ativado com nanopartículas de ferro aumentou o grau de espontaneidade para as três temperaturas estudadas quando comparado com o CAG.

A natureza endotérmica do processo é confirmada pelos valores positivos de  $\Delta H^\circ$ . Como os valores encontrados são inferiores a 40 kJ mol<sup>-1</sup> a adsorção pode ser descrita como fisiossorção (Bekçi *et al.*, 2007; Bhatnagar *et al.*, 2010). Já para  $\Delta S^\circ$ , os valores positivos de CAGFeRo e CAGFeMo refletem o aumento da aleatoriedade na interface líquido-sólido durante a adsorção de diclofenaco de sódio. Por outro lado o CAG apresentou valores de entropia negativos, indicando à acomodação das moléculas de adsorbato em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente.



Franco *et al.*, (2018) estudaram adsorção de diclofenaco de sódio em carvão ativado e encontraram resultados semelhantes a este estudo, com  $\Delta G^0$  negativo e  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  positivos, que indicou que a adsorção de diclofenaco em carvão ativado é maior em temperaturas mais altas e é um processo espontâneo. Lonappan *et al.*, (2018) estudaram adsorção de diclofenaco de sódio em biocarvão e também encontram valores de  $\Delta H^0$  positivos confirmando que o processo é endotérmico, já o  $\Delta S^0$  foi negativo sugeriu que a aleatoriedade na interface sólido-solução diminuiu durante a adsorção encontraram e  $\Delta G^0$  valores positivos indicando que o processo de adsorção foi não espontâneo.

## 5.5 Análises de adsorção em coluna de leito fixo

Os ensaios de adsorção de coluna em leito fixo foram conduzidos para os dois adsorventes funcionalizados (CAGFeMo e CAGFeRo), por apresentarem um potencial de adsorção maior do que o CAG em ensaios de adsorção em batelada.

Vários parâmetros, como o tipo de poluente, adsorvente, o design do equipamento e as condições de operação influenciam na curva de ruptura (Chowdhury *et al.*, 2014). Assim, a seguir estão apresentadas as curvas de rupturas considerando o efeito da vazão e da concentração de entrada da solução aquosa na adsorção em leito fixo.

### 5.5.1 Efeito da vazão da solução na curva de ruptura

As Figuras 25 e 26 mostram o efeito da vazão da solução no processo de adsorção de diclofenaco de sódio por CAGFeRo e CAGFeMo respectivamente. Foram obtidas 3 curvas de ruptura para cada adsorvente, nas quais foram avaliadas as vazões de 3, 5 e 7 mL min<sup>-1</sup>.

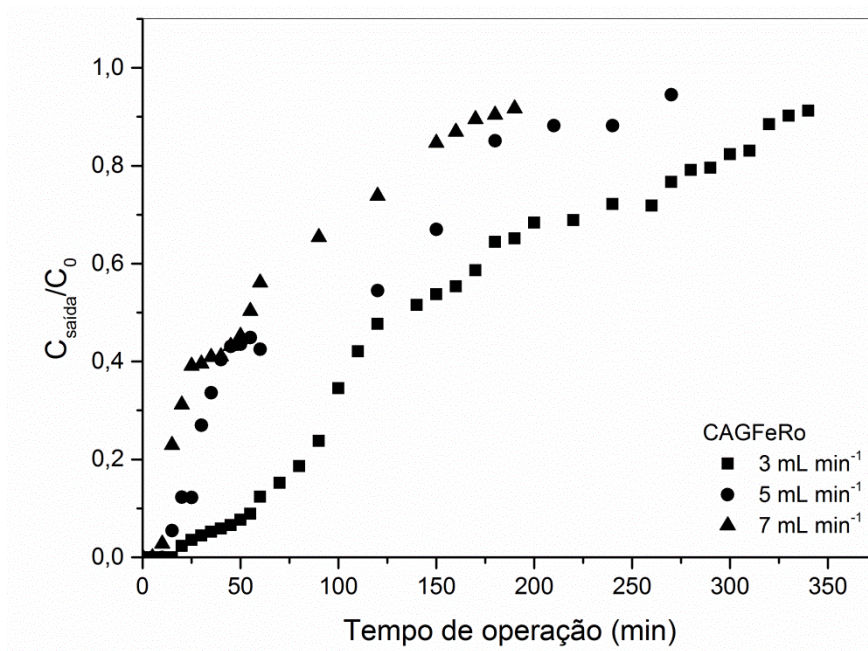


Figura 25 Curvas de ruptura para avaliação do efeito da vazão da solução de diclofenaco de sódio em coluna de leito fixo com adsorvente CAGFeRo ( $C_0= 100 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $m_{\text{adsorvente}}= 3,5 \text{ g}$  e  $H= 9 \text{ cm}$ ).

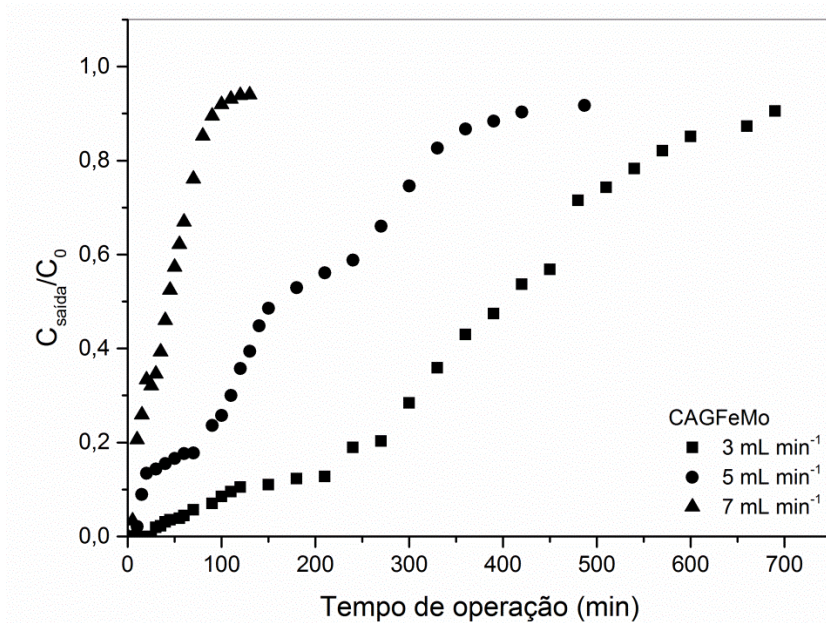


Figura 26 Curvas de ruptura para avaliação do efeito da vazão da solução de diclofenaco de sódio em coluna de leito fixo com adsorvente CAGFeMo ( $C_0= 100 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $m_{\text{adsorvente}}= 3,5 \text{ g}$  e  $H= 9 \text{ cm}$ ).

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados obtidos para a quantidade de soluto adsorvida no leito ( $q_t$ ), capacidade máxima do leito ( $q_e$ ), quantidade total de adsorbato enviado ao leito ( $W_t$ ), porcentagem total de

remoção do leito ( $Y$ ), zona de transferência de massa ( $ZTM$ ) calculadas pelas Equações 01, 02, 03, 04 e 05, além dos tempos de ruptura ( $t_r$ ) e saturação ( $t_s$ ), calculados a partir das curvas de ruptura.

**Tabela 17 Parâmetros das colunas de adsorção relativas ao estudo da influência da vazão da solução.**

| CAGFeRo                          |                |                |             |               |                                |               |          |
|----------------------------------|----------------|----------------|-------------|---------------|--------------------------------|---------------|----------|
| Vazão<br>(mL min <sup>-1</sup> ) | $t_s$<br>(min) | $t_r$<br>(min) | ZTM<br>(cm) | $q_t$<br>(mg) | $q_e$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $W_t$<br>(mg) | Y<br>(%) |
| 3                                | 329,38         | 56,36          | 7,46        | 50,35         | 16,78                          | 99,29         | 50,71    |
| 5                                | 201,07         | 18,32          | 8,18        | 50,24         | 10,05                          | 99,75         | 50,37    |
| 7                                | 177,55         | 12,23          | 8,38        | 48,70         | 6,96                           | 121,02        | 40,24    |
| CAGFeMo                          |                |                |             |               |                                |               |          |
| Vazão<br>(mL min <sup>-1</sup> ) | $t_s$<br>(min) | $t_r$<br>(min) | ZTM<br>(cm) | $q_t$<br>(mg) | $q_e$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $W_t$<br>(mg) | Y<br>(%) |
| 3                                | 690            | 112,78         | 7,53        | 116,071       | 38,69                          | 201,39        | 57,64    |
| 5                                | 420            | 18,06          | 8,61        | 105,41        | 21,08                          | 220,12        | 47,89    |
| 7                                | 94,11          | 5,46           | 8,48        | 31,88         | 4,55                           | 63,95         | 49,86    |

A partir dos resultados apresentados, pode-se observar que a vazão de 3 mL min<sup>-1</sup> conduziu a obtenção de maiores  $t_s$  e  $t_r$  e curva de ruptura mais inclinada para ambos os adsorventes, indicando que para a menor vazão a altura de leito não utilizável é menor. Conforme a vazão aumenta, pode-se observar um menor tempo de ruptura, além disso, a inclinação da curva diminui. De acordo com Chern e Chien (2002), esse comportamento indica uma menor resistência de transferência de massa externa. Este comportamento também foi observado por Sotelo *et al.* (2012) em seus estudos sobre a adsorção e coluna de leito fixo de cafeína e diclofenaco por carvão ativado granular.

Para a menor vazão também observa que a porcentagem de remoção de diclofenaco de sódio foi maior, alcançando uma maior capacidade de adsorção (16,78 e 38,69 mg g<sup>-1</sup> para o CAGFeRo e CAGFeMo respectivamente). Segundo Christoforidis *et al.* (2015), vazões muito altas resultam na ruptura do leito antes da saturação do adsorvente, afetando assim o desempenho do sistema, já em vazões menores, o adsorbato permanece no leito por maior tempo, conseqüentemente aumentando a capacidade do leito.

### 5.5.2 Efeito da concentração da solução de entrada na curva de ruptura

A concentração de entrada é um fator significativo que afeta a curva de ruptura e, o desempenho de um sistema, a concentração ideal da entrada deve ser identificada para um projeto de coluna bem-sucedido (Christoforidis *et al.*, 2015).

Para avaliar o efeito da solução de alimentação foram variadas as concentrações das soluções, obtendo-se 5 curvas de rupturas para cada adsorvente. As Figuras 27 e 28 mostram as curvas de rupturas obtidas com variações de concentração de 50, 100, 150, 200 e 250 mg g<sup>-1</sup> para o CAGFeRo e CAGFeMo respectivamente. Na Tabela 18 estão apresentados os parâmetros referentes a cada concentração variada para ambos os adsorventes estudados calculadas pelas Equações 01, 02, 03, 04 e 05.

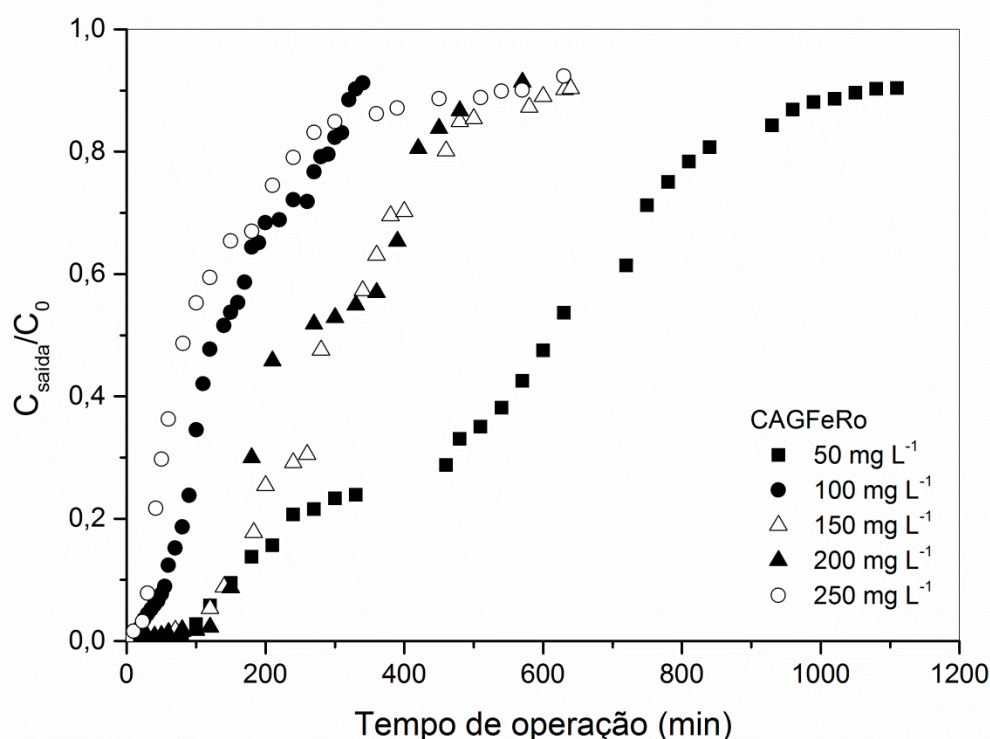


Figura 27 Curvas de ruptura para avaliação do efeito da concentração de alimentação na adsorção de diclofenaco de sódio em coluna de leito com o adsorvente CAGFeRo ( $Q= 3 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $m_{\text{adsorvente}}= 3,5 \text{ g}$  e  $H= 9 \text{ cm}$ ).

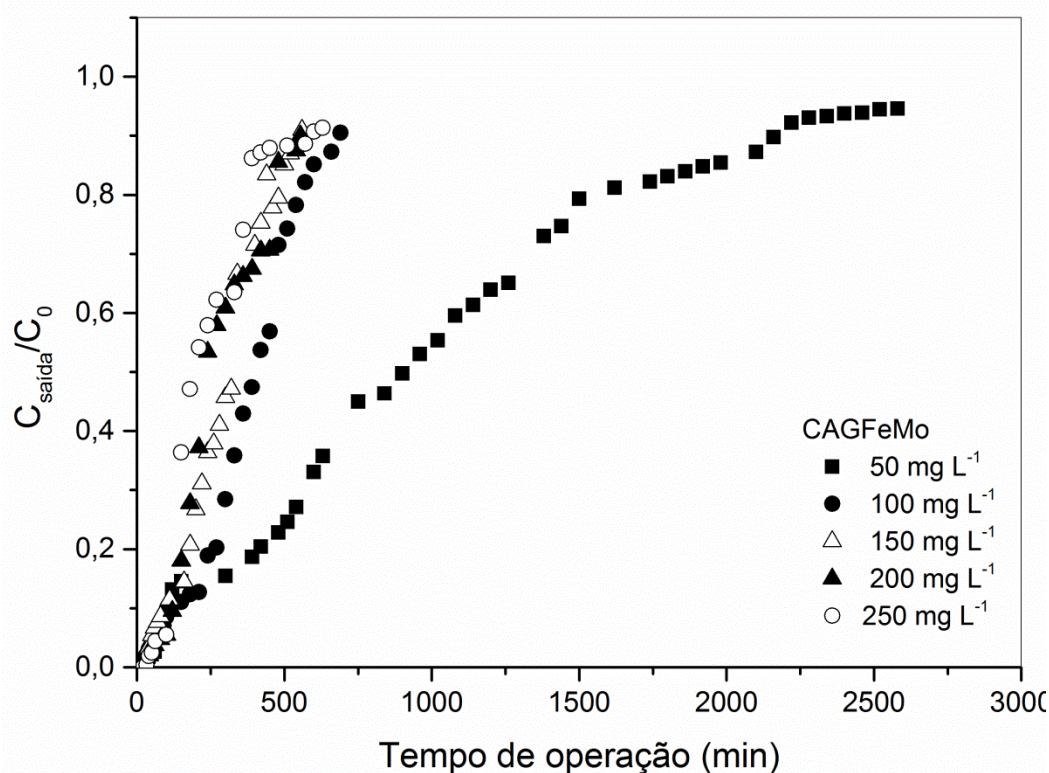


Figura 28 Curvas de ruptura para avaliação do efeito da concentração de alimentação na adsorção de diclofenaco de sódio em coluna de leito fixo com o adsorvente CAGFeMo ( $Q=3\text{ mL min}^{-1}$ , massa de adsorvente= $3,5\text{ g}$  e  $H=9\text{ cm}$ ).

Tabela 18 Parâmetros das colunas de adsorção relativas ao estudo do efeito da concentração de alimentação na adsorção de diclofenaco de sódio.

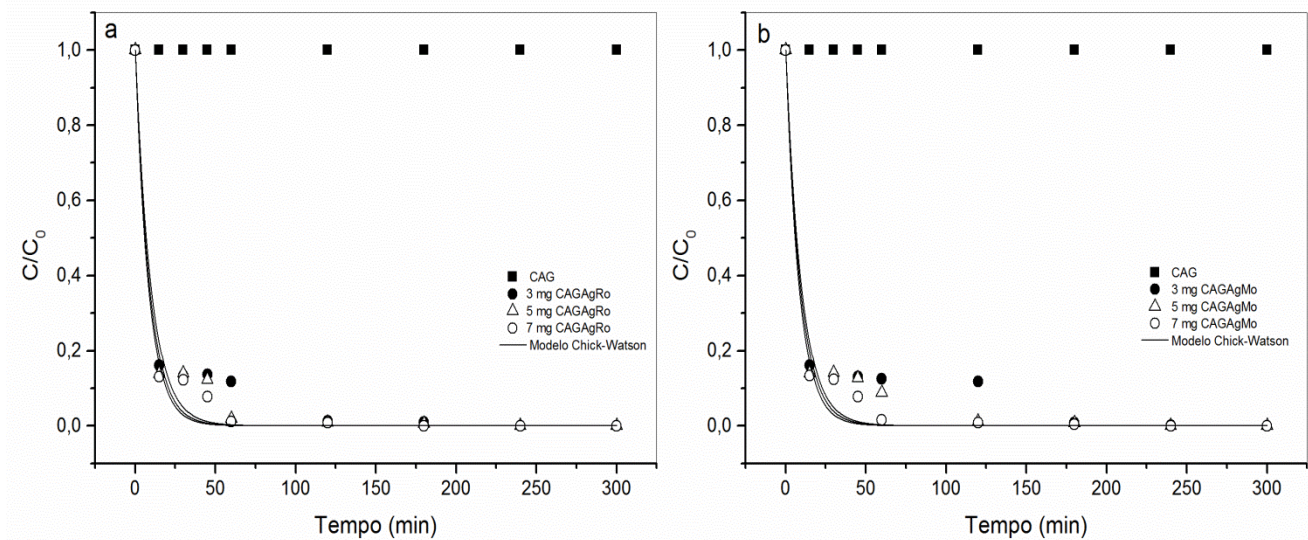
| CAGFeRo                         |                |                |             |               |                                 |               |          |
|---------------------------------|----------------|----------------|-------------|---------------|---------------------------------|---------------|----------|
| $C_0$<br>( $\text{mg L}^{-1}$ ) | $t_s$<br>(min) | $t_r$<br>(min) | ZTM<br>(cm) | $q_t$<br>(mg) | $q_e$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $W_t$<br>(mg) | Y<br>(%) |
| 50                              | 2279,42        | 108,75         | 8,57        | 159,93        | 53,31                           | 355,93        | 44,93    |
| 100                             | 329,38         | 56,36          | 7,46        | 50,35         | 16,79                           | 99,30         | 50,71    |
| 150                             | 631,00         | 158,24         | 6,74        | 146,71        | 48,91                           | 280,16        | 52,37    |
| 200                             | 480,00         | 162,95         | 5,94        | 178,59        | 59,53                           | 284,54        | 62,77    |
| 250                             | 600,00         | 108,89         | 7,37        | 189,56        | 63,19                           | 438,16        | 43,27    |
| CAGFeMo                         |                |                |             |               |                                 |               |          |
| $C_0$<br>( $\text{mg L}^{-1}$ ) | $t_s$<br>(min) | $t_r$<br>(min) | ZTM<br>(cm) | $q_t$<br>(mg) | $q_e$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $W_t$<br>(mg) | Y<br>(%) |
| 50                              | 2279,41        | 108,76         | 8,58        | 86,99         | 28,99                           | 332,27        | 26,18    |
| 100                             | 690,00         | 112,77         | 7,53        | 116,07        | 38,69                           | 201,39        | 57,64    |
| 150                             | 560,00         | 99,62          | 7,340       | 136,68        | 45,56                           | 247,8         | 55,16    |
| 200                             | 550,00         | 122,37         | 6,99        | 170,70        | 56,90                           | 320,93        | 53,19    |
| 250                             | 570,00         | 30,14          | 8,53        | 123,51        | 41,17                           | 419,99        | 29,41    |

De acordo com os dados apresentados nas Figuras 27 e 28, verifica-se que a concentração inicial da solução de alimentação afeta o tempo de ruptura e de saturação ocorrendo um aumento do tempo de saturação em concentrações menores, esse comportamento ocorre devido a maior quantidade de íons disponíveis para serem adsorvidos nos sítios ativos em concentrações mais altas, resultando em uma saturação mais rápida (Christoforidis *et al.*, 2015). Sendo assim em baixas concentrações a saturação dos sítios do adsorvente ocorre de forma mais lenta e gradual. Já para o tempo de ruptura, não existe uma tendência, ambos os adsorventes mostraram um melhor tempo de ruptura e uma menor ZTM na concentração de 200 mg g<sup>-1</sup> com capacidade de adsorção de 50,53 e 56,90 mg g<sup>-1</sup> para o CAGFeRo e CAGFeMo respectivamente.

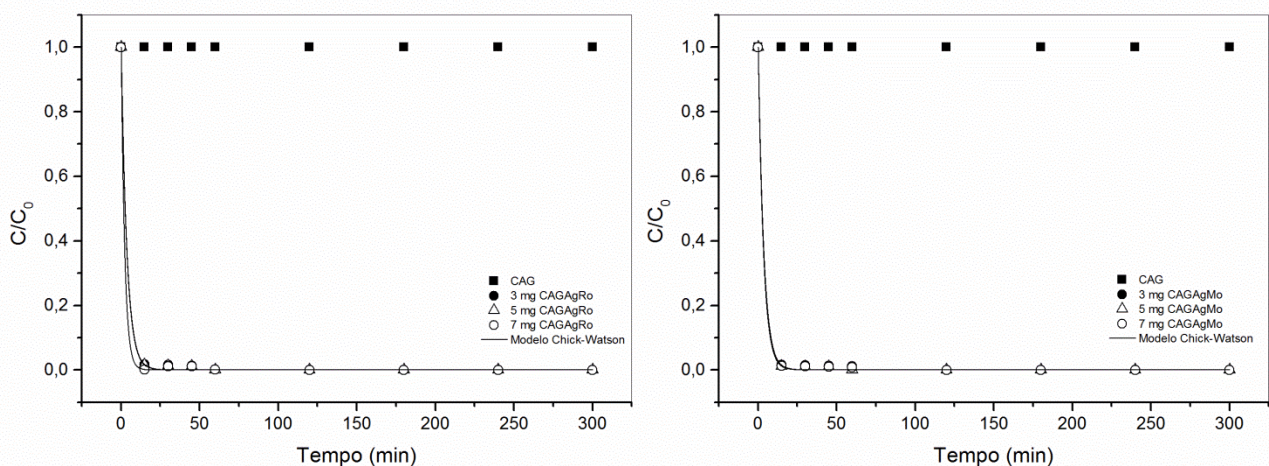
As maiores concentrações apresentam valores maiores de capacidade de adsorção. Este comportamento se dá pela maior força motriz, devido à diferença de concentração entre o soluto no adsorvente e o soluto na solução (Aksu e Gönen, 2004).

## 5.6 Testes de inativação de *E. coli*

Para os testes de inativação usando o CAG, CAGAgRo e CAGAgMo foram realizados ensaios em batelada, variando a massa do adsorvente (3, 5 e 7 mg L<sup>-1</sup>). As Figuras 29 e 30 mostram as cinéticas de inativação da *E. coli* para os três adsorventes, em diferentes concentrações de microrganismo. Os coeficientes de correlação e os parâmetros do modelo cinético de Chick-Watson para inativação de microrganismo estão apresentados na Tabela 19.



**Figura 29** Curvas de cinética de inativação de *E. coli* na concentração inicial de  $9 \times 10^4$  utilizando diferentes concentrações de CAG, CAGAgRo e CAGAgMo.



**Figura 30** Curvas de cinética de inativação de *E. coli* na concentração inicial de  $9 \times 10^6$  utilizando diferentes concentrações de CAG, CAGAgRo e CAGAgMo.

Nas Figuras 29 e 30 é possível observar que o CAG não mostrou potencial de inativação dos microrganismos, o mesmo resultado foi encontrado no teste preliminar de halo de inibição em ágar (Tabela 7). Já os adsorventes impregnados (CAGAgRo e CAGAgMo) obtiveram inativação superior a 3,91 log, atingindo um máximo de 6,95 log, sendo que o mínimo exigido pela ABNT NBR 16098/2012 são 2 log. Pode-se observar que, com o aumento da concentração do adsorvente, aumentou a eficiência de inativação da *E. coli*.

**Tabela 19** Redução da inativação bacteriológica e parâmetros obtidos pelo modelo de Chick-Watson.

| <b>CAGAgRo</b>                 |   |  |   |   |  |
|--------------------------------|---|--|---|---|--|
| <b>Concentração adsorvente</b> | <b>Concentração inicial de <i>E. coli</i> (UFC mL<sup>-1</sup>)</b> | <b>Constante de correlação (R<sup>2</sup>)</b> | <b>Constante de velocidade K (s<sup>-1</sup>)</b> | <b>Log de inativação no final do processo</b> | <b>Tempo necessário para alcançar 2 Log de remoção (min)</b> |
| 3 mg                           | 9x10 <sup>4</sup>   | 0,949  | 0,04348   | 4,95  | 180  |
| 5 mg                           | 9x10 <sup>4</sup>   | 0,967  | 0,04798   | 4,95  | 120  |
| 7 mg                           | 9x10 <sup>4</sup>   | 0,981  | 0,05146   | 4,95  | 120  |
| 3 mg                           | 9x10 <sup>6</sup>   | 0,999  | 0,11691   | 5,41  | 60   |
| 5 mg                           | 9x10 <sup>6</sup>   | 0,999  | 0,11914   | 6,95  | 45   |
| 7 mg                           | 9x10 <sup>6</sup>   | 0,999  | 0,19076   | 6,95  | 45   |
| <b>CAGAgMo</b>                 |   |  |   |   |  |
| <b>Concentração adsorvente</b> | <b>Concentração inicial de <i>E. coli</i> (UFC mL<sup>-1</sup>)</b> | <b>Constante de correlação (R<sup>2</sup>)</b> | <b>Constante de velocidade K (s<sup>-1</sup>)</b> | <b>Log de inativação no final do processo</b> | <b>Tempo necessário para alcançar 2 Log de remoção (min)</b> |
| 3 mg                           | 9x10 <sup>4</sup>   | 0,929  | 0,04350   | 3,91  | 180  |
| 5 mg                           | 9x10 <sup>4</sup>   | 0,955  | 0,04695   | 4,65  | 180  |
| 7 mg                           | 9x10 <sup>4</sup>   | 0,980  | 0,05094   | 4,95  | 120  |
| 3 mg                           | 9x10 <sup>6</sup>   | 0,999  | 0,12024   | 5,47  | 60   |
| 5 mg                           | 9x10 <sup>6</sup>   | 0,999  | 0,12715   | 6,95  | 60   |
| 7 mg                           | 9x10 <sup>6</sup>   | 0,999  | 0,12437   | 6,95  | 45   |

De acordo com a Tabela 19, o tempo para inativação de 2 log diminui com o aumento da massa do adsorvente. Quando avaliada a concentração inicial do microrganismo, tem-se que para a ordem 9x10<sup>4</sup> UFC mL<sup>-1</sup> o tempo de inativação diminui com o aumento da concentração do adsorvente, o mesmo comportamento foi observado com o aumento da concentração inicial de *E. coli* para 9x10<sup>6</sup> UFC mL<sup>-1</sup>. Na maior concentração de microrganismo nota-se que diminui o tempo de inativação em até 3 vezes para a menor concentração de adsorvente. Esta relação está de acordo com a constante de velocidade de inativação (K), que obteve um aumento na velocidade, com o aumento da concentração do adsorvente e do microrganismo.



Biswas e Bandyopadhyaya (2016) investigaram a inativação de *E. coli* usando carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata e obtiveram resultados similares ao desse estudo quando aumentaram a concentração inicial do adsorvente, observaram a diminuição do tempo de inativação. Em relação à velocidade de inativação ( $k$ ), Nawaz *et al.* (2012) utilizando solução de prata para inativação de *E. coli* no tratamento de água da chuva também observaram um aumento na velocidade de inativação com o aumento da concentração da solução de prata.

O modelo de cinética de inativação de Chick-Watson apresentou uma boa correlação para todas as curvas. Este modelo compara a inativação bacteriana com uma reação química, tendo como reagentes o microrganismo e o desinfetante. De acordo com este modelo, as espécies de microrganismos presentes na amostra são geneticamente semelhantes, apresentando assim uma sensibilidade uniforme ao desinfetante utilizado, e que a concentração do desinfetante permanece constante durante o tempo requerido para inativação.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir através das análises de caracterização dos adsorventes (DRX, BET, MEV/EDX, MET e lixiviação dos metais) que a metodologia proposta por este trabalho para a impregnação de carvão ativado com nanopartículas de compostos de Ag ou Fe pelo método de síntese verde utilizando extrato de folhas de romã e *Moringa oleifera* foi eficiente.

Os ensaios preliminares mostram uma melhor quantidade de diclofenaco de sódio adsorvido para os carvões impregnados com ferro, chegando a 98 % (48,8 mg g<sup>-1</sup>). As amostras modificadas com prata também apresentaram valores de remoção de diclofenaco de sódio, chegando a 44,29 % de remoção (21,37 mg g<sup>-1</sup>), porém devido ao elevado valor do processo para obtenção dos adsorventes impregnados com prata, optou-se por prosseguir com a avaliação dos parâmetros, cinéticas e isotermas de remoção de diclofenaco somente para as amostras modificadas com ferro. Já nos ensaios bacteriológicos os adsorventes modificados com Fe não apresentaram potencial bacteriológico, dessa forma só os adsorventes impregnados com prata foram utilizados nos estudos de inativação de *E. coli*

Os ensaios de adsorção demonstraram que os adsorventes modificados com compostos de Fe mostraram elevado potencial de adsorção para diclofenaco de sódio. Observou-se que o pH é um fator pronunciado no processo, os adsorventes apresentaram uma melhor remoção em meio neutro. No estudo cinético o CAG atingiu o equilíbrio com 300 minutos, e os adsorventes impregnados com 200 e 390 minutos para o CAGFeRo e para o CAGFeMo respectivamente. O modelo de pseudoprimeira ordem melhor representa os dados experimentais de todos os adsorventes estudados.

No estudo do equilíbrio o modelo de Langmuir teve um melhor ajuste para o CAG na temperatura de 25° C, com o aumento da temperatura o modelo de Freundlich passou a ter um melhor ajuste aos dados experimentais. Para o CAGFeRo e CAGFeMo o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais para todas as temperaturas estudadas. Por meio dos parâmetros termodinâmicos, foi possível verificar que a adsorção foi um

processo espontâneo e favorável e a natureza endotérmica do processo é confirmada pelos valores positivos de  $\Delta H^\circ$ .

Quanto aos ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, utilizando CAGFeRo e CAGFeMo, os parâmetros concentração inicial e vazão de alimentação influenciaram o processo de adsorção de diclofenaco de sódio, onde o mesmo é favorecido sob condições de, concentração inicial de 250 e 200 mg L<sup>-1</sup> respectivamente e vazão de alimentação de 3 mL min<sup>-1</sup>. O processo de coluna de leito fixo mostrou potencial de remoção do diclofenaco de sódio, porém o processo não se mostrou eficiente, já que os valores da ZTM mostram que, grande parte do adsorvente colocado no leito não foi efetivamente utilizado para a adsorção.

Nos testes de inativação *E. coli* observou que as concentrações iniciais do adsorvente e do microrganismo afetam a capacidade de inativação dos adsorventes, com o aumento desses parâmetros, observou-se que a eficiência de inativação também aumentou. O modelo de cinética de inativação de Chick-Watson apresentou uma boa correlação para todas as curvas.

Desta forma, baseado nos resultados obtidos, pode se concluir que os extratos de folha de romã e *Moringa oleifera*, são eficientes como agentes redutores no processo de impregnação de carvão ativado por compostos de Ag ou Fe. Os adsorventes impregnados com ferro mostraram, eficiência na adsorção de diclofenaco de sódio e os impregnados com prata mostraram potencial bacteriológico comprovando a eficiência do processo. Esse processo demonstra-se promissora, por ser um método limpo e não tóxico quando comparado com os métodos químicos na síntese de nanopartículas. Sendo assim, os materiais produzidos são eficientes para o tratamento de água para consumo humano.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABD GANI, S. S. et al. Characterization and Effect on Skin Hydration of Engkabang-Based Emulsions. **Bioscience Biotechnology and Biochemistry**, v. 74, n. 6, p. 1188-1193, Jun 2010. ISSN 0916-8451.

ABDULKARIM, S. M. et al. Some physico-chemical properties of Moringa oleifera seed oil extracted using solvent and aqueous enzymatic methods. **Food Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 253-263, 2005/11/01/ 2005. ISSN 0308-8146.

ABOU EL-NOUR, K. M. M. et al. Synthesis and applications of silver nanoparticles. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 135-140, 2010. ISSN 1878-5352.

ADAMS, C. et al. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. **Journal of environmental engineering**, v. 128, n. 3, p. 253-260, 2002. ISSN 0733-9372.

AHMAD, A. et al. Extracellular biosynthesis of monodisperse gold nanoparticles by a novel extremophilic actinomycete, *Thermomonospora* sp. **Langmuir**, v. 19, n. 8, p. 3550-3553, 2003. ISSN 0743-7463.

AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling. **Biochemical Engineering Journal**, v. 7, n. 1, p. 79-84, 2001. ISSN 1369-703X.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004/01/30/ 2004. ISSN 1359-5113.

AL MAHROUQI, D.; VINOGRADOV, J.; JACKSON, M. D. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution. **Advances in colloid and interface science**, v. 240, p. 60-76, 2017/02/01/ 2017. ISSN 0001-8686.

ÁLVAREZ, S. et al. Synthesis of carbon xerogels and their application in adsorption studies of caffeine and diclofenac as emerging contaminants. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 95, p. 229-238, 2015. ISSN 0263-8762.

AMAYA, D. et al. Moringa: hortaliça arbórea rica em beta-caroteno. **Horticultura Brasileira**, v. 10, n. 2, p. 126, 1992.

ANAND, K. et al. Agroforestry waste Moringa oleifera petals mediated green synthesis of gold nanoparticles and their anti-cancer and catalytic activity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1105-1111, 2015. ISSN 1226-086X.

ANDREWS, K. W.; DYSON, D. J.; KEOWN, S. R. Interpretation of electron diffraction patterns. Vol. 202. London: Adam Hilger, 1971.

ANTUNES, M. et al. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. **Chemical Engineering Journal**, v. 192, p. 114-121, 2012. ISSN 1385-8947.

ARAKAWA, F. S. et al. Síntese de nanopartículas metálicas e óxidos metálicos suportadas em carvão ativado para remoção de escherichia coli da água. **e-xacta**, v. 8, n. 1, 2015. ISSN 1984-3151.

ARAVINDHAN, R.; RAGHAVA RAO, J.; UNNI NAIR, B. Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 688-694, 2009. ISSN 0304-3894.

ASSOCIATION, A. P. H. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22. 2012.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry Volume 1: Thermodynamics and Kinetics**. Macmillan Higher Education, 2009. ISBN 1429293160.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption**. CRC press, 2005. ISBN 1420028812.

BASHKOVA, S.; DEOKI, D.; BANDOSZ, T. J. Effect of silver nanoparticles deposited on micro/mesoporous activated carbons on retention of NO<sub>x</sub> at room temperature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 1, p. 331-340, 2011. ISSN 0021-9797.

BEDIA, J. et al. Isopropanol decomposition on carbon based acid and basic catalysts. **Catalysis Today**, v. 158, n. 1–2, p. 89-96, 2010. ISSN 0920-5861.

BEKÇI, Z.; SEKI, Y.; KADIR YURDAKOÇ, M. A study of equilibrium and FTIR, SEM/EDS analysis of trimethoprim adsorption onto K10. **Journal of Molecular Structure**, v. 827, n. 1, p. 67-74, 2007/02/17/ 2007. ISSN 0022-2860.

BERNARDO, L.; DANTAS, A. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2th. **São Carlos, SP: Rima**, 2005.

BEZERRA, A. M. E. et al. Avaliação da qualidade das sementes de Moringa oleifera Lam. durante o armazenamento. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28, n. 6, p. 1240-1246, 2004.

BHADRA, B. N.; SEO, P. W.; JHUNG, S. H. Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, n. Supplement C, p. 27-34, 2016/10/01/ 2016. ISSN 1385-8947.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, n. 3, p. 317-323, 2010/10/01/ 2010. ISSN 1385-8947.

BISWAS, P.; BANDYOPADHYAYA, R. Water disinfection using silver nanoparticle impregnated activated carbon: Escherichia coli cell-killing in batch and continuous packed column operation over a long duration. **Water Research**, v. 100, p. 105-115, 2016. ISSN 0043-1354.

BOLONG, N. et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 239, n. 1–3, p. 229-246, 2009. ISSN 0011-9164.

BOOTH, A. M. et al. Sources of fecal pollution in Virginia's Blackwater River. **Journal of environmental engineering**, v. 129, n. 6, p. 547-552, 2003. ISSN 0733-9372.

BOXALL, A. B. et al. Peer reviewed: are veterinary medicines causing environmental risks? **Environmental science & technology**, v. 37, n. 15, p. 286A-294A, 2003. ISSN 0013-936X.

BRAGA, B.; REBOUÇAS, A. D. C.; TUNDISI, J. G. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. **Brasil, Organizacao y Coordenacao Científica**, 2006.

BRASIL. **Ministério da Saúde. Portaria nº. 2914, de 12 de dezembro de 2011.** . Brasil 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938. ISSN 0002-7863.

BYRANVAND, M. M.; KHARAT, A. N. One pot green synthesis of gold nanowires using pomegranate juice. **Materials Letters**, v. 134, p. 64-66, 2014. ISSN 0167-577X.

CAMARGO, J.; GODOY JR, E.; EBINUMA, C. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 27, n. 3, p. 243-247, 2005. ISSN 1678-5878.

CASTRO, R. H. R.; MURAD, B. B. S.; GOUVÊA, D. Influence of the acid–basic character of oxide surfaces in dispersants effectiveness. **Ceramics International**, v. 30, n. 8, p. 2215-2221, 2004. ISSN 0272-8842.

CHANDRASEKHAR, M. et al. Particle size, morphology and color tunable ZnO:Eu<sup>3+</sup> nanophosphors via plant latex mediated green combustion synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 584, p. 417-424, 2014. ISSN 0925-8388.

CHENG, K.-M. et al. Green synthesis of chondroitin sulfate-capped silver nanoparticles: Characterization and surface modification. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 195-202, 2014. ISSN 0144-8617.

CHERN, J.-M.; CHIEN, Y.-W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. **Water Research**, v. 36, n. 3, p. 647-655, 2002/02/01/ 2002. ISSN 0043-1354.

CHIDAMBARA MURTHY, K. N.; JAYAPRAKASHA, G. K.; SINGH, R. P. Studies on antioxidant activity of pomegranate (*Punica granatum*) peel extract using in vivo models. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 17, p. 4791-4795, 2002. ISSN 0021-8561.

CHOI, K. J. et al. Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 3, p. 399-408, 2006. ISSN 0256-1115.

CHOWDHURY, Z. Z.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. M. **Evaluating Design Parameters for Breakthrough Curve Analysis and Kinetics of Fixed Bed Columns for Cu(II) Cations Using Lignocellulosic Wastes**. *BioResources*, v. 10, n. 1, p. 732-749, 2014.

CHRISTOFORIDIS, A. K. et al. Study of Cu(II) removal by *Cystoseira crinitophylla* biomass in batch and continuous flow biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 334-340, 2015/10/01/ 2015. ISSN 1385-8947.

COELHO, A. D. et al. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: intermediates, biodegradability and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3572-3578, 2009. ISSN 0048-9697.

COLLIER, A. C. Pharmaceutical contaminants in potable water: potential concerns for pregnant women and children. **EcoHealth**, v. 4, n. 2, p. 164-171, 2007. ISSN 1612-9202.

COLLIN, B.; REHNSTAM-HOLM, A.-S.; HERNROTH, B. Faecal contaminants in edible bivalves from Maputo Bay, Mozambique: seasonal distribution, pathogenesis and antibiotic resistance. **Open Nutrition Journal**, v. 2, p. 86-93, 2008.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. CRC Press, 1998. ISBN 1566703336.

CULLITY, B. D. Diffraction II: Intensities of diffracted beams. **Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed.**(Addison-Wesley, Reading, MA, 1978), p. 102-111, 1978.

CUNNINGHAM, D. P.; LUNDIE, L. Precipitation of cadmium by *Clostridium thermoaceticum*. **Applied and environmental microbiology**, v. 59, n. 1, p. 7-14, 1993. ISSN 0099-2240.

DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. **Advances in colloid and interface science**, v. 93, n. 1, p. 135-224, 2001. ISSN 0001-8686.

DAI, C.-M. et al. Selective removal of diclofenac from contaminated water using molecularly imprinted polymer microspheres. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 6, p. 1660-1666, 2011. ISSN 0269-7491.

DAKIKY, M. et al. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. **Advances in Environmental Research**, v. 6, n. 4, p. 533-540, 2002. ISSN 1093-0191.

DAMERON, C. et al. Biosynthesis of cadmium sulphide quantum semiconductor crystallites. **Nature**, v. 338, n. 6216, p. 596, 1989..

DARROUDI, M. et al. Green chemistry approach for the synthesis of ZnO nanopowders and their cytotoxic effects. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4827-4831, 2014. ISSN 0272-8842.

DAS, M. R. et al. Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 83, n. 1, p. 16-22, 2011. ISSN 0927-7765.

DEVATHA, C. P.; THALLA, A. K.; KATTE, S. Y. Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 1425-1435, 2016. ISSN 0959-6526.

DEVIPRIYA, S.; YESODHARAN, S. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 86, n. 3, p. 309-348, 2005. ISSN 0927-0248.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. **Powder diffraction: theory and practice**. Royal society of chemistry, 2008. ISBN 0854042318.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

DRESSELHAUS, M.; JORIO, A.; SAITO, R. Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Annu. Rev. Condens. Matter Phys.**, v. 1, n. 1, p. 89-108, 2010. ISSN 1947-5454.



DU, L. et al. Biosynthesis of gold nanoparticles assisted by *Escherichia coli* DH5 $\alpha$  and its application on direct electrochemistry of hemoglobin. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 1165-1170, 2007. ISSN 1388-2481.

DWIVEDI, A. D.; GOPAL, K. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 369, n. 1–3, p. 27-33, 2010. ISSN 0927-7757.

DWIVEDI, C. P. et al. Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb(II) removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1, p. 596-603, 2008/08/15/ 2008. ISSN 0304-3894.

EDWARDS, I. A. **Structure in carbons and carbon forms**. Introduction to carbon science, p. 1-36, 1989.

ELUMALAI, K. et al. 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**, v. 143, p. 158-164, 2015. ISSN 1386-1425.

EMBRAPA, E. B. D. P. A. Atlas do meio ambiente do Brasil. Brasília, DF. **Terra Viva**, p. 139, 1994.

ESCHER, B. I. et al. Environmental toxicology and risk assessment of pharmaceuticals from hospital wastewater. **Water Research**, v. 45, n. 1, p. 75-92, 2011. ISSN 0043-1354.

FADAVI, A. et al. Note. Physicochemical composition of ten pomegranate cultivars (*Punica granatum* L.) grown in Iran. **Food Science and Technology International**, v. 11, n. 2, p. 113-119, 2005. ISSN 1082-0132.

FEITO, R.; RUBIO, J. M.; FERNÁNDEZ, J. Occurrence of pharmaceuticals in river and tap waters of Toledo (Castilla-La Mancha Community, Spain). **Toxicology Letters**, v. 196, p. S61-S62, 2010. ISSN 0378-4274.

FELDER, R. M.; ROUSSEAU, R. W. Elementary principles of chemical processes. **Elementary principles of chemical processes**. NY etc.: Wiley, 1986.

FENG, Q. L. et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. **Journal of biomedical materials research**, v. 52, n. 4, p. 662-668, 2000. ISSN 0021-9304.

FENG, W.; NANSHENG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1137-1147, 2000. ISSN 0045-6535.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 122-159, 2006. ISSN 0166-445X.

FLETCHER, T. D. et al. Reuse of urban runoff in Australia: a review of recent advances and remaining challenges. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, n. 5\_Supplement, p. S-116-S-127, 2008. ISSN 1537-2537.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. Prentice Hall, 3ª Edição. 1999.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010. ISSN 1385-8947.

FOUST, A.; CLUMP, L.; ANDERSEN, C. M. LB “**Princípios das Operações Unitárias**”. Livros Técnicos e Científicos Editora AS, Capítulo, v. 18, p. 401-434, 1982.

FUGLIE, L. **The Miracle Tree: Moringa oleifera: Natural Nutrition for the Tropics**. Church World Service, Dakar. 68 pp.; revised in 2001 and published as The Miracle Tree: The Multiple Attributes of Moringa, 172 pp 1999.

GERDES, G. Como limpar e tratar água suja com sementes da Moringa. **Technical Bulletin**. Fortaleza: ESPLAR-Centro de Pesquisa e Assessoria, 1997.

GOMIDE, R. Operações Unitárias: Transferência de Massa, vol. 4. **São Paulo, Brasil**, p. 311, 1988.

GONG, J.-L. et al. Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science**, v. 330, p. 148-157, 2015/03/01/ 2015. ISSN 0169-4332.

GOSCIANSKA, J. et al. The influence of silver on the physicochemical and catalytic properties of activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 422-430, 2012. ISSN 1385-8947.

GUEVARA, A. P. et al. An antitumor promoter from Moringa oleifera Lam. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 440, n. 2, p. 181-188, 1999. ISSN 1383-5718.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu (II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1, p. 193-200, 2005. ISSN 0304-3894.

GULSHAN, F. et al. Preparation of alumina-iron oxide compounds by gel evaporation method and its simultaneous uptake properties for Ni<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1-3, p. 697-702, Sep 30 2009. ISSN 0304-3894.

GÜYER, G. T.; INCE, N. H. Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 18, n. 1, p. 114-119, 2011. ISSN 1350-4177.

HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 10, p. 931-937, 1948. ISSN 0021-9606.

HASAN, Z.; KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks. **Chemical Engineering Journal**, 2015. ISSN 1385-8947.

HE, S. et al. Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodospseudomonas capsulata*. **Materials Letters**, v. 61, n. 18, p. 3984-3987, 2007. ISSN 0167-577X.

HO, Y. et al. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. **Adsorption Science & Technology**, v. 18, n. 7, p. 639-650, 2000. ISSN 0263-6174.

HO, Y.; PORTER, J.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 141, n. 1-4, p. 1-33, 2002. ISSN 0049-6979.

HOLLAND, D.; HATIB, K.; BAR-YA'AKOV, I. 2 Pomegranate: Botany, Horticulture, Breeding. **Horticultural reviews**, v. 35, n. 2, p. 127-191, 2009.

HUANG, L. et al. Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 130, p. 295-301, 2014/09/15/ 2014a. ISSN 1386-1425.

HUANG, Lanlan *et al.* . Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 130, n. 0, p. 295-301, 2014b. ISSN 1386-1425.

HUANG, X. et al. Synthesis of confined Ag nanowires within mesoporous silica via double solvent technique and their catalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 359, n. 1, p. 40-46, 2011. ISSN 0021-9797.

HUANG, Y. et al. Adsorption of Pb (II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 160-168, 2014. ISSN 0169-4332.

ILIESCU, T.; BAIA, M.; MICLEĂUȘ, V. A Raman spectroscopic study of the diclofenac sodium- $\beta$ -cyclodextrin interaction. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 22, n. 5, p. 487-495, 2004. ISSN 0928-0987.

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

JIMOH, T. O. Enzymes inhibitory and radical scavenging potentials of two selected tropical vegetable (*Moringa oleifera* and *Telfairia occidentalis*) leaves relevant to type 2 diabetes mellitus. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 2017. ISSN 0102-695X.

JODEH, S. et al. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC). **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, 2015. ISSN 1815-3852.

JOHNSON, S. B. et al. Surface chemistry-rheology relationships in concentrated mineral suspensions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 58, n. 1-4, p. 267-304, 2000. ISSN 0301-7516.

JOLY, A. B. Botânica: introdução à taxonomia vegetal. **Companhia Editora Nacional**, v. 5<sup>o</sup> ed São Paulo, 1979.

JORGENSEN, S. E.; HALLING-SØRENSEN, B. Drugs in the environment. **Chemosphere**, v. 40, n. 7, p. 691-699, 2000. ISSN 0045-6535.

JOSS, A. et al. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. **Water Research**, v. 39, n. 14, p. 3139-3152, 2005. ISSN 0043-1354.

KADIROVA, Z. C. et al. Adsorption and photodegradation of methylene blue with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-activated carbons under UV illumination in oxalate solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2026-2036, 2014. ISSN 2213-3437.

KARADI, R. V. et al. Effect of *Moringa oleifera* Lam. root-wood on ethylene glycol induced urolithiasis in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 105, n. 1-2, p. 306-311, 2006. ISSN 0378-8741.

KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 95-101, 2006. ISSN 1388-2481.

KAVIANINIA, I. et al. Fixed-bed column studies on a modified chitosan hydrogel for detoxification of aqueous solutions from copper (II). **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 2, p. 875-886, 2012/10/01/ 2012. ISSN 0144-8617.

KAWAZOE, H. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 16, n. 6, p. 470-475, 1983.

KERR, W. et al. Moringa oleifera: distribuição de sementes dessa hortaliça arbórea. **Horticultura Brasileira, Brasília**, v. 16, n. 1, 1998.

KHARISSOVA, O. V. et al. The greener synthesis of nanoparticles. **Trends in Biotechnology**, v. 31, n. 4, p. 240-248, 2013. ISSN 0167-7799.

KHOMUTOV, G. B.; GUBIN, S. P. Interfacial synthesis of noble metal nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 22, n. 2, p. 141-146, 2002. ISSN 0928-4931.

KISELEV, A. V.; ELTEKOV, Y. A. International Congress on Surface Activity. **Butterworths Scientific Publications**, v. II, p. 228, 1957.

KOBAYASHI, A. et al. Preparation and simultaneous ion uptake properties of CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> compounds. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, n. 1350, p. 187-191, 2008. ISSN 1882-0743.

KOCH, C. **Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications**. Cambridge University Press, New York, 2007. ISBN 9780521855655.

KONISHI, Y. et al. **Microbial synthesis of gold nanoparticles by metal reducing bacterium**. Trans Mater Res Soc Jpn, v. 29, p. 2341-2343, 2004.

KRISHNARAJ, C. et al. Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 76, n. 1, p. 50-56, 2010. ISSN 0927-7765.

KUBOTA, M.; HATA, A.; MATSUDA, H. Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating. **Carbon**, v. 47, n. 12, p. 2805-2811, 2009. ISSN 0008-6223.

KUMAR, V. S. et al. Highly efficient Ag/C catalyst prepared by electro-chemical deposition method in controlling microorganisms in water. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 223, n. 1, p. 313-319, 2004. ISSN 1381-1169.

KÜMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges. **Journal of environmental management**, v. 90, n. 8, p. 2354-2366, 2009. ISSN 0301-4797.

L. Y. LAM, F.; HU, X. A new system design for the preparation of copper/activated carbon catalyst by metal-organic chemical vapor deposition method. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3–6, p. 687-695, 2003. ISSN 0009-2509.

LAN, J. et al. Transport behavior of ellagic acid of pomegranate leaf tannins and its correlation with total cholesterol alteration in HepG2 cells. **Biomedical Chromatography**, v. 23, n. 5, p. 531-536, 2009. ISSN 1099-0801.

LARGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LEI, F. et al. Evidence of anti-obesity effects of the pomegranate leaf extract in high-fat diet induced obese mice. **International Journal of Obesity**, v. 31, n. 6, p. 1023-1029, 2007. ISSN 0307-0565.

LEVIN, G. M. Pomegranate (*Punica granatum*) plant genetic resources in Turkmenistan. **Plant Genetic Resources Newsletter (IPGRI/FAO)**, 1994.

LIENERT, J.; BURKI, T.; ESCHER, B. Reducing micropollutants with source control: substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine. **Water Science & Technology**, v. 56, n. 5, p. 87-96, 2007.

LIMAA, D. R. et al. Avaliação da Remoção de Fármacos e de Desreguladores Endócrinos em águas de Abastecimento Por Clarificação em Escala de Bancada. **Quimica Nova**, v. 37, n. 5, p. 783-788, 2014.

LIU, W. et al. Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 677-684, 2010. ISSN 1385-8947.

LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981-1985, 2009/07/09 2009. ISSN 0021-9568.

LIU, Y.; PERERA, C. O.; SURESH, V. Comparison of three chosen vegetables with others from South East Asia for their lutein and zeaxanthin content. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1533-1539, 2007/01/01/ 2007. ISSN 0308-8146.

MACHADO, S. et al. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. **Science of the Total Environment**, v. 445–446, p. 1-8, 2013. ISSN 0048-9697.

MADRONA, G. S. et al. Study of the Effect of Saline Solution on the Extraction of the *Moringa oleifera* Seed's Active Component for Water Treatment. **Water Air and Soil Pollution**, v. 211, n. 1-4, p. 409-415, Sep 2010. ISSN 0049-6979.

MAKKAR, H.; BECKER, K. Nutrients and antiquality factors in different morphological parts of the *Moringa oleifera* tree. **The Journal of Agricultural Science**, v. 128, n. 03, p. 311-322, 1997. ISSN 1469-5146.

MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. Nutritional value and antinutritional components of whole and ethanol extracted *Moringa oleifera* leaves. **Animal Feed Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 211-228, 1996/12/01/ 1996. ISSN 0377-8401.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. E-PAPERS, 2002. ISBN 9788587922540.

MARION, J. W. et al. Association of gastrointestinal illness and recreational water exposure at an inland U.S. beach. **Water Research**, v. 44, n. 16, p. 4796-4804, 2010. ISSN 0043-1354.

MARISELVAM, R. et al. Green synthesis of silver nanoparticles from the extract of the inflorescence of *Cocos nucifera* (Family: Arecaceae) for enhanced antibacterial activity. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 129, n. 0, p. 537-541, 2014. ISSN 1386-1425.

MARSH, H.; RAND, B. The characterization of microporous carbons by means of the Dubinin-Radushkevich equation. **Journal of colloid and interface science**, v. 33, n. 1, p. 101-116, 1970. ISSN 0021-9797.

MARSHALL, M. J. et al. c-Type cytochrome-dependent formation of U (IV) nanoparticles by *Shewanella oneidensis*. **PLoS biology**, v. 4, n. 8, p. e268, 2006. ISSN 1545-7885.

MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. John Wiley & Sons, 1996. ISBN 0471303925.

MASSA, W. **Crystal Structure Determination**. 4. Berlin, Germany: 2004. 226

MATSUMURA, Y. et al. Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate. **Applied and environmental microbiology**, v. 69, n. 7, p. 4278-4281, 2003. ISSN 0099-2240.

MAYS, L. W. **Water resources handbook**. McGraw-Hill, 1996. ISBN 0070411506.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. **McGraw Hill International**, 2001.

MCCONNACHIE, G. L. et al. Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes1Neither DFID nor the authors accept any responsibility for any deficiencies

resulting from the findings described in this paper.1. **Water Research**, v. 33, n. 6, p. 1425-1434, 1999/04/01/ 1999. ISSN 0043-1354.

MCKAY, G.; BINO, M. Fixed bed adsorption for the removal of pollutants from water. **Environmental Pollution**, v. 66, n. 1, p. 33-53, 1990. ISSN 0269-7491.

MERKACHE, R. et al. 3D ordered mesoporous Fe-KIT-6 catalysts for methylcyclopentane (MCP) conversion and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) hydrogenation for energy and environmental applications. **Applied Catalysis A: General**, 2015. ISSN 0926-860X.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762-811, 2006. ISSN 0304-3894.

MOMBA, M. et al. Safe drinking water still a dream in rural areas of South Africa. Case Study: The Eastern Cape Province. **Water SA**, v. 32, n. 5, 2006. ISSN 0378-4738.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004. ISSN 0008-6223.

MPENYANA-MONYATSI, L. et al. Cost-effective filter materials coated with silver nanoparticles for the removal of pathogenic bacteria in groundwater. **International journal of environmental research and public health**, v. 9, n. 1, p. 244-271, 2012.

MUKUNTHAN, K.; BALAJI, S. Cashew apple juice (*Anacardium occidentale* L.) speeds up the synthesis of silver nanoparticles. **International Journal of Green Nanotechnology**, v. 4, n. 2, p. 71-79, 2012. ISSN 1943-0892.

NAM, S.-W. et al. Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 136, p. 20-26, 2015. ISSN 0045-6535.

NAWAZ, M. et al. Silver disinfection of *Pseudomonas aeruginosa* and *E. coli* in rooftop harvested rainwater for potable purposes. **Science of the Total Environment**, v. 431, p. 20-25, 2012/08/01/ 2012. ISSN 0048-9697.

NISHI, L. et al. Cyanobacteria Removal by Coagulation/Flocculation with Seeds of the Natural Coagulant *Moringa oleifera* Lam. **Icheap-10: 10th International Conference on Chemical and Process Engineering, Pts 1-3**, v. 24, p. 1129-1134, 2011. ISSN 1974-9791.

NJAGI, E. C. et al. Biosynthesis of Iron and Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Aqueous Sorghum Bran Extracts. **Langmuir**, v. 27, n. 1, p. 264-271, 2011/01/04 2011. ISSN 0743-7463.



OLIVEIRA, E. A. et al. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 11, p. 3485-3490, 2005. ISSN 1359-5113.

OLIVEIRA, M. M. et al. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 429-435, 2005. ISSN 0021-9797.

ORTIZ-IBARRA, H. et al. Surface characterization of electrodeposited silver on activated carbon for bactericidal purposes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 562-571, 2007. ISSN 0021-9797.

PARK, S.-J.; JANG, Y.-S. Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 261, n. 2, p. 238-243, 2003. ISSN 0021-9797.

PASHLEY, R.; KARAMAN, M. **Applied colloid and surface chemistry**. John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0470868848.

PHILIP, D. Biosynthesis of Au, Ag and Au–Ag nanoparticles using edible mushroom extract. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, n. 2, p. 374-381, 2009. ISSN 1386-1425.

PRATHNA, T. C. et al. Kinetic evolution studies of silver nanoparticles in a bio-based green synthesis process. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 377, n. 1–3, p. 212-216, 2011. ISSN 0927-7757.

PRIETO-RODRÍGUEZ, L. et al. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47, n. 4, p. 1521-1528, 2013. ISSN 0043-1354.

QUANTACHROME. **Quantachrome Instruments - User Manual. Optimizing particle performance** 2002.

QUINTANILLA, A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Catalytic wet air oxidation of phenol with modified activated carbons and Fe/activated carbon catalysts. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 76, n. 1-2, p. 135-145, Oct 30 2007. ISSN 0926-3373.

RAI, P. et al. Synthesis and characterization of a novel SnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@activated carbon magnetic nanocomposite and its effectiveness in the removal of crystal violet from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 4, Part A, p. 2281-2291, 2015. ISSN 2213-3437.

RAMYA, M.; SUBAPRIYA, M. S. Green synthesis of silver nanoparticles. **Int J Pharm Med Biol Sci**, v. 1, n. 1, p. 54-61, 2012.

RAVIKUMAR, B. et al. Plant latex mediated green synthesis of ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup>(1–9mol%) nanophosphor for white light generation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 561-571, 2014. ISSN 0925-8388.

ROSEN, C. **World resources 2002–2004: decisions for the Earth: balance, voice, and power**: UNDP, UNEP, World Bank, World Resources Institute, Washington, DC, USA 2002.

ROVANI, S. et al. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 311-320, 2014/04/30/ 2014. ISSN 0304-3894.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984. ISBN 0471866067.

SAHAJWALLA, V.; GUPTA, S. PCI coal combustion behavior and residual coal char carryover in the blast furnaces of three American steel companies during pulverized coal injection (PCI) at high rates. **TRP report**, v. 33, 2005.

SALVESTRINI, S. et al. Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p. 310-316, 2014. ISSN 0021-9614.

SANG, J. et al. Self-reduction and size controlled synthesis of silver nanoparticles on carbon nanospheres by grafting triazine-based molecular layer for conductivity improvement. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 110-116, 2016/02/28/ 2016. ISSN 0169-4332.

SANTOS, L. H. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1, p. 45-95, 2010. ISSN 0304-3894.

SANTOS, T. R. et al. Development of a magnetic coagulant based on Moringa oleifera seed extract for water treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 8, p. 7692-7700, 2016. ISSN 0944-1344.

SARIN, V.; PANT, K. K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 1, p. 15-20, 2006. ISSN 0960-8524.

SAUCIER, C. et al. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 18-27, 2015/05/30/ 2015. ISSN 0304-3894.

SAVITCHCHEVA, O.; OKABE, S. Alternative indicators of fecal pollution: Relations with pathogens and conventional indicators, current methodologies for direct pathogen monitoring and future application perspectives. **Water Research**, v. 40, n. 13, p. 2463-2476, 2006. ISSN 0043-1354.

SCHRIKS, M. et al. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 461-476, 2010. ISSN 0043-1354.

SCHWARZENBACH, R. P. et al. The challenge of micropollutants in aquatic systems. **Science**, v. 313, n. 5790, p. 1072-1077, 2006. ISSN 0036-8075.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**. John Wiley & Sons, 2008. ISBN 3527613234.

SERGEEV, G. B. Cryochemistry of metal nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, n. 5-6, p. 529-537, 2003. ISSN 1388-0764.

SERGEEV, G. B.; SHABATINA, T. I. Cryochemistry of nanometals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 313-314, p. 18-22, 2008. ISSN 0927-7757.

SHAHWAN, T. et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 258-266, 2011. ISSN 1385-8947.

SILVA, A. M. et al. Hydrogenation of citral over ruthenium-tin catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 241, n. 1, p. 155-165, 2003. ISSN 0926-860X.

SILVA, A. M. et al. Role of catalyst preparation on determining selective sites for hydrogenation of dimethyl adipate over RuSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 253, n. 1, p. 62-69, 2006. ISSN 1381-1169.

SINGLETON, V.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965. ISSN 0002-9254.

SNYDER, S. A. et al. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, n. 1-3, p. 156-181, 2007. ISSN 0011-9164.

SOTELO, J. L. et al. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 240, p. 443-453, 2014. ISSN 1385-8947.

SOTELO, J. L. et al. Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 7, p. 967-974, 2012/07/01/ 2012. ISSN 0263-8762.

SRINIVASAN, N. R.; SHANKAR, P. A.; BANDYOPADHYAYA, R. Plasma treated activated carbon impregnated with silver nanoparticles for improved antibacterial effect in water disinfection. **Carbon**, v. 57, p. 1-10, 2013. ISSN 0008-6223.

STEWART, R. F.; FEIL, D. A theoretical study of elastic X-ray scattering. **Acta crystallographica Section A: Crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v. 36, n. 4, p. 503-509, 1980. ISSN 0567-7394.

STOECKLI, H. F. Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. **Carbon**, v. 28, n. 1, p. 1-6, 1990. ISSN 0008-6223.

SUMATHI, K.; MAHIMAIRAJA, S.; NAIDU, R. Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 3, p. 309-316, 2005. ISSN 0960-8524.

SUNDRARAJAN, M. et al. The ionic liquid assisted green synthesis of hydroxyapatite nanoplates by *Moringa oleifera* flower extract: A biomimetic approach. **Materials & Design**, v. 88, p. 1183-1190, 2015. ISSN 0264-1275.

SURIYANON, N.; PUNYAPALAKUL, P.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 208-218, 2013. ISSN 1385-8947.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. . **Kodansha Ltd, Tokyo and Elsevier Science Publishers B. V.**, v. 25, p. 295, 1990.

SWEENEY, R. Y. et al. Bacterial biosynthesis of cadmium sulfide nanocrystals. **Chemistry & Biology**, v. 11, n. 11, p. 1553-1559, 2004. ISSN 1074-5521.

TALLON, P. et al. Microbial indicators of faecal contamination in water: a current perspective. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 166, n. 1-4, p. 139-166, 2005. ISSN 0049-6979.

TAVAKOLI, F.; SALAVATI-NIASARI, M.; MOHANDES, F. Green synthesis of flower-like Cu microstructures composed of trigonal nanostructures using pomegranate juice. **Materials Letters**, v. 100, p. 133-136, 2013. ISSN 0167-577X.

TEMKIN, M. I; PYZHEV, V. **Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts**. Zhur. Fiz. Khim, v. 13, p. 851-867, 1939.

THAKKAR, K. N.; MHATRE, S. S.; PARIKH, R. Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 6, n. 2, p. 257-262, 2010. ISSN 1549-9634.

THEMA, F. T. et al. Green synthesis of ZnO nanoparticles via *Agathosma betulina* natural extract. **Materials Letters**, v. 161, p. 124-127, 2015. ISSN 0167-577X.

TORRELLAS, S. Á. et al. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 788-798, 2015. ISSN 1385-8947.

TORRES, D. M. G. V.; Kudzielics, e. Glard1ase em creches mantidas pela prefeitura do municipio de são paulo, 1982/1983 **Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo**, v. 33, n. 2, p. 137-142, 1991.

TRAN, H. N.; YOU, S.-J.; CHAO, H.-P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2671-2682, 2016/09/01/ 2016. ISSN 2213-3437.

TRAN, N. H.; GIN, K. Y.-H.; NGO, H. H. Fecal pollution source tracking toolbox for identification, evaluation and characterization of fecal contamination in receiving urban surface waters and groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 538, p. 38-57, 2015. ISSN 0048-9697.

TRAPIDO, M.; EPOLD, I.; DULOVA, N. Degradation of diclofenac in aqueous solution by homogeneous and heterogeneous photolysis. **Journal of Environmental Engineering and Ecological Science**, v. 1, n. 1, p. 3, 2012. ISSN 2050-1323.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. Diclofenac abatement using modified solar photo-Fenton process with ammonium iron (III) citrate. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 6, p. 1033-1039, 2011. ISSN 0103-5053.

UNNITHAN, M. R.; ANIRUDHAN, T. The kinetics and thermodynamics of sorption of chromium (VI) onto the iron (III) complex of a carboxylated polyacrylamide-grafted sawdust. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 40, n. 12, p. 2693-2701, 2001. ISSN 0888-5885.

UPADHYAY, R. K. et al. Grape extract assisted green synthesis of reduced graphene oxide for water treatment application. **Materials Letters**, v. 160, p. 355-358, 2015. ISSN 0167-577X.

VASCONCELOS, V. et al. Produção de Biodiesel 'in situ' a partir da *Moringa oleifera* Lam. XXXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. Campinas-SP, 2009.

VEERAPUTHIRAN, V. Bio-catalytic synthesis of silver nanoparticles. **Int. J. ChemTech Res**, v. 5, p. 2555-2562, 2013.

VENKATA RAMANA, D. K.; YU, J. S.; SESHIAH, K. Silver nanoparticles deposited multiwalled carbon nanotubes for removal of Cu (II) and Cd (II) from water: Surface, kinetic, equilibrium, and thermal adsorption properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 806-815, 2013. ISSN 1385-8947.

VERWEY, E. J. W.; OVERBEEK, J. T. G.; OVERBEEK, J. T. G. **Theory of the stability of lyophobic colloids**. Courier Corporation, 1999. ISBN 0486409295.

VIDAL, A. et al. Studies on the toxicity of Punica granatum L. (Punicaceae) whole fruit extracts. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 89, n. 2-3, p. 295-300, 2003. ISSN 0378-8741.

VIEIRA, R. et al. Perfil de resistência antimicrobiana de Escherichia coli isoladas do açude Santo Anastácio, Ceará, Brasil. **Arquivos do Instituto Biológico**, p. 405-410, 2010.

VIUDA-MARTOS, M.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.; PÉREZ-ÁLVAREZ, J. Pomegranate and its many functional components as related to human health: a review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, n. 6, p. 635-654, 2010. ISSN 1541-4337.

VYAS, S.; KACHHWAHA, S.; KOTHARI, S. Comparative analysis of phenolic contents and total antioxidant capacity of Moringa oleifera Lam. **Pharmacognosy Journal**, v. 7, n. 1, 2015. ISSN 0975-3575.

WANG, S. et al. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 2, p. 440-446, 2005. ISSN 0021-9797.

WANG, W. et al. Synthesis and characterization of Ag nanoparticles decorated mesoporous sintered activated carbon with antibacterial and adsorptive properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 1007-1012, 2015. ISSN 0925-8388.

WESTERHOFF, P. et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 17, p. 6649-6663, 2005. ISSN 0013-936X.

WIEDENMANN, A. et al. A randomized controlled trial assessing infectious disease risks from bathing in fresh recreational waters in relation to the concentration of Escherichia coli, intestinal enterococci, Clostridium perfringens, and somatic coliphages. **Environmental health perspectives**, p. 228-236, 2006. ISSN 0091-6765.

WILLIAMS, D. The relationship between biomaterials and nanotechnology. **Biomaterials**, v. 29, n. 12, p. 1737-1738, 2008. ISSN 0142-9612.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **The transmission electron microscope**. Springer, 1996. ISBN 030645324X.

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**, v. 52, n. 3, p. 403-415, 2007. ISSN 1383-5866.

YOON, Y. et al. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 202, n. 1-3, p. 16-23, 2007. ISSN 0011-9164.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, n. 0, 2015. ISSN 1876-1070.

ZACH-MAOR, A.; SEMIAT, R.; SHEMER, H. Fixed bed phosphate adsorption by immobilized nano-magnetite matrix: experimental and a new modeling approach. **Adsorption**, v. 17, n. 6, p. 929-936, December 01 2011. ISSN 1572-8757.

ZHANG, L.-H. et al. In vitro antioxidant activities of fruits and leaves of pomegranate. XXVII International Horticultural Congress-IHC2006: International Symposium on Plants as Food and Medicine: The Utilization 765, 2006. p.31-34.

ZHANG, S. et al. Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels. **Carbon**, v. 42, n. 15, p. 3209-3216, 2004. ISSN 0008-6223.

ZHANG, X. et al. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. **Water Research**, v. 45, n. 11, p. 3481-3488, 2011. ISSN 0043-1354.

ZHAO, Y.; LIU, F.; QIN, X. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. **Chemosphere**, v. 180, p. 373-378, 2017/08/01/ 2017. ISSN 0045-6535.

ZHAO, Y. et al. Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum impregnation. **Applied Surface Science**, v. 266, p. 67-72, 2013. ISSN 0169-4332.

ZHAO, Z.-Y.; WANG, M.-H.; LIU, T.-T. Tribulus terrestris leaf extract assisted green synthesis and gas sensing properties of Ag-coated ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 158, p. 274-277, 2015. ISSN 0167-577X.

ZULPO, D. L. et al. Avaliação microbiológica da água consumida nos bebedouros da Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, Paraná, Brasil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 27, n. 1, p. 107-110, 2006. ISSN 1679-0359.