



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DE SERRA TALHADA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA



DÉBORA LIMA DE MEDEIROS

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE COBRE
(CuONPs) COMO ADSORVENTES DE Fe(II) EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

SERRA TALHADA-PE

2023

DÉBORA LIMA DE MEDEIROS

Síntese e aplicação de nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) como adsorventes de Fe(II) em soluções aquosas

Monografia submetida ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco- Unidade Acadêmica de Serra Talhada (UFRPE-UAST) como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Batista de Lima

SERRA TALHADA-PE

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M488s Medeiros, Débora Lima de
Síntese e aplicação de nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) como adsorventes de Fe(II) em soluções aquosas /
Débora Lima de Medeiros. - 2023.
47 f. : il.
- Orientador: Marcelo Batista de Lima.
Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química,
Serra Talhada, 2023.
1. Nanopartículas de óxido de cobre . 2. Fe(II). 3. Espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis,. 4. Adsorção. I.
Lima, Marcelo Batista de, orient. II. Título

DÉBORA LIMA DE MEDEIROS

Síntese e aplicação de nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) como adsorventes de Fe(II) em soluções aquosas

Monografia submetida ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco- Unidade Acadêmica de Serra Talhada (UFRPE-UAST) como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Licenciada em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Batista de Lima

Aprovada em 04 de maio de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Batista de Lima (Orientador)

Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Serra Talhada

Prof. Dra. Andréa Monteiro Santana Silva Brito

Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Serra Talhada

Prof. Dra. Maria Suely Costa da Câmara

Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Serra Talhada

Dedico aos meus pais Damião
e Maria por todo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida por todas as graças alcançadas até aqui e por nunca terem me deixado desanimar.

Agradeço aos meus pais Damião e Maria, por todo o apoio e carinho, sem vocês nada disso teria sido possível. Aos meus irmãos Daniel e Daniela, que sempre estiveram comigo.

Agradeço imensamente a meu orientador Marcelo Batista, por todos os ensinamentos, conselhos e pela paciência. Obrigada por ter estado comigo desde o início do curso e ter acreditado em meu potencial. Serei eternamente grata!

Agradeço aos amigos Jefferson Campos, Edson Thiago, Mônica Medeiros, Carla Vanessa, Nadson Kleyton, Nívea Caroline e Carla Yasmim. Por meio dessa amizade tudo se tornou mais leve. Levarei comigo todos os momentos que pudemos viver juntos. Agradeço também a Cícero Ernandes, meu primeiro parceiro de laboratório, agradeço por toda ajuda e paciência.

Agradeço a todo o corpo docente do curso de Licenciatura em Química, com certeza levarei comigo um pouco dos ensinamentos de cada um.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Química (LAQUIM) da UAST por toda ajuda durante as minhas análises experimentais. Ao Programa de Pós Graduação em Produção Vegetal por todo o suporte e ao Grupo de Análises Químicas (GAQ/UAST) e o Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco (NUQAAPE/FACEPE/PRONEX - APQ-0346-1.06/14) pelas análises espectroscópicas.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela oportunidade de participar do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) no qual fui bolsista por três anos. Nesse período pude adquirir muitas experiências positivas as quais levarei por toda a minha vida. Agradeço a Universidade Federal Rural de Pernambuco - Unidade Acadêmica de Serra Talhada (UFRPE-UAST), agradeço imensamente por todas as oportunidades proporcionadas.

“A fé é o fundamento da esperança, é uma certeza a respeito do que não se vê” (Hb 11, 1).

Medeiros, Débora Lima. **Síntese e aplicação de nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) como adsorventes de Fe(II) em soluções aquosas**. 2023. Monografia – Curso de Licenciatura Plena em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Serra Talhada, 2023.

RESUMO

O Fe^{2+} é um íon metálico comumente encontrado em elevadas concentrações em águas subterrâneas. Considerando os efeitos negativos relacionados ao consumo de águas com níveis elevados de Fe^{2+} , torna-se necessário realizar o desenvolvimento de métodos que facilitem a remoção deste elemento. O processo de adsorção se destaca devido a sua viabilidade e eficiência, podendo ser aplicado de forma eficiente para a remoção de Fe^{2+} em amostras de água. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo sintetizar nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) e avaliar a sua capacidade como adsorvente de Fe^{2+} em soluções aquosas, utilizando o agente quelante 1,10-fenantrolina e análises espectrofotométricas na região do ultravioleta e visível (UV-Vis). A síntese das CuONPs foi realizada a partir do método de precipitação química, utilizando o sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) como agente precursor dos íons Cu^{2+} , o hidróxido de sódio (NaOH) como agente precipitante e o ácido acético (CH_3COOH) como agente estabilizante. Para as análises referentes ao processo de adsorção, foram utilizadas soluções aquosas de Fe^{2+} preparadas a partir do sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) em diferentes concentrações: $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, $1,50 \text{ mg L}^{-1}$, $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,00 \text{ mg L}^{-1}$. Para determinar as concentrações das amostras após a adsorção, o reagente 1,10-fenantrolina e uma solução de acetato de sódio (solução tampão, pH 4,00) foram adicionadas e as análises por meio da espectrofotometria UV-Vis foi realizada. Por meio dos resultados obtidos, foi possível considerar que as CuONPs foram sintetizadas de forma eficiente, apresentando uma capacidade satisfatória de adsorção de Fe^{2+} . Com a adição da 1,10-fenantrolina nas amostras após a adsorção, não foi observada qualitativamente a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$, visto que não houve o surgimento da coloração laranja característica do complexo. Os resultados mostraram uma capacidade muito considerável de adsorção de Fe^{2+} pelas CuONPs, tendo em vista que após a adsorção não foi detectada a presença de Fe^{2+} , por meio das análises UV-Vis, em nenhuma das amostras estudadas.

Palavras-chave: Nanopartículas de óxido de cobre, Fe(II), espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis, adsorção.

Medeiros, Débora Lima. **Síntese e aplicação de nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) como adsorventes do Fe(II) em soluções aquosas**. 2023. Monografia – Curso de Licenciatura Plena em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Serra Talhada, 2023.

ABSTRACT

Fe^{2+} is a metal ion commonly found in high concentrations in groundwater. Considering the negative effects related to the consumption of water with high levels of Fe^{2+} , it is necessary to develop methods that facilitate the removal of this element. The adsorption process stands out for its viability and efficiency, and can be efficiently applied for the removal of Fe^{2+} in water samples. Thus, this work aimed to synthesize copper oxide nanoparticles (CuONPs) and evaluate their capacity as a Fe^{2+} adsorbent in aqueous solutions, using the chelating agent 1,10-phenanthroline and spectrophotometric analyzes in the ultraviolet and visible region (UV-Vis). The synthesis of CuONPs was carried out by the chemical precipitation method, using copper sulfate pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) as precursor agent of Cu^{2+} ions, sodium hydroxide (NaOH) as precipitating agent and acetic acid (CH_3COOH) as stabilizing agent. For analyzes related to the adsorption process, aqueous solutions of Fe^{2+} prepared from iron sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$) at different concentrations were used: 0.50 mg L^{-1} , 1.00 mg L^{-1} , 1.50 mg L^{-1} , 2.00 mg L^{-1} and 3.00 mg L^{-1} . To determine the concentrations of the samples after adsorption, the reagent 1,10-phenanthroline and a solution of sodium acetate (buffer solution, pH 4.00) were added and the analysis was carried out by UV-Vis spectrophotometry. Through the qualitative results obtained, it was possible to consider that the CuONPs were efficiently synthesized, presenting a satisfactory Fe^{2+} adsorption capacity. With the addition of 1,10-phenanthroline in the samples after adsorption, the formation of the complex $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^{2+}$ was not qualitatively observed, as there was no appearance of the orange color characteristic of the complex. The results showed a very considerable capacity for Fe^{2+} adsorption by CuONPs, since after the adsorption the presence of Fe^{2+} was not detected, through UV-Vis analysis, in any of the studied samples.

Keywords: Copper oxide nanoparticles, Fe(II), UV-Vis molecular absorption spectrophotometry, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação de tamanho dos nanomateriais com outros materiais	16
Figura 2. Representação da abordagem top down e bottom up	18
Figura 3. Estrutura química do agente quelante 1,10-fenantrolina	25
Figura 4. Espectro UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$	26
Figura 5. Centrífuga utilizada para a centrifugação das amostras de óxido de cobre	28
Figura 6. Esquema representativo do processo de síntese das CuONPs pelo método de precipitação química	29
Figura 7. Esquema referente a aplicação das CuONPs como adsorventes do Fe^{2+}	30
Figura 8. Espectrofotômetro de absorção molecular no UV-Vis utilizado nas análises	31
Figura 9. Etapas da síntese das CuONPs. (a) hidróxido de cobre (b) óxido de cobre (c) óxido de cobre obtido após a centrifugação (d) nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs)	32
Figura 10. Complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ em soluções aquosas de Fe^{2+} com concentrações de 0,50 ppm a 3,00 ppm	34
Figura 11. Representação do processo de formação do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$	35
Figura 12. Espectro UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$	35
Figura 13. CuONPs em contato com as amostras de Fe^{2+} após 60 min em repouso	36
Figura 14. Amostras de Fe^{2+} após análise colorimétrica com a 1,10-fenantrolina	37
Figura 15. Curva analítica do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Métodos de síntese de nanomateriais pela abordagem top down e bottom up	19
Tabela 2. Concentrações de Fe^{2+} e absorbâncias UV-Vis das amostras padrão	38
Tabela 3. Concentração inicial de Fe^{2+} e absorção UV-Vis das amostras após a adsorção	39
Tabela 4. Absorção UV-Vis das amostras após adsorção e concentração de Fe^{2+} após a adsorção	40

LISTA DE SIGLAS

Fe²⁺	Ferro no estado de oxidação +2
CuONPs	Nanopartículas de óxido de cobre
UV-Vis	Ultravioleta e visível
MNONPS	Nanopartículas de óxidos metálicos
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
IR	Infravermelho
RPM	Rotações por minuto

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
OBJETIVOS	15
Geral.....	15
Específicos	15
CAPÍTULO 1	16
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
1.1. Nanotecnologia	16
1.2. Nanopartículas de óxidos metálicos (MNONPs).....	17
1.3. Síntese de MNONPs pelo método de precipitação química	19
1.4. Nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs).....	20
1.5. Métodos analíticos espectroscópicos para a caracterização das CuONPs	21
1.6. CuONPs empregadas como adsorventes do íon metálico Fe ²⁺	22
1.7. Espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível	24
CAPÍTULO 2	27
METODOLOGIA	27
2.1. Materiais e reagentes.....	27
2.2. Síntese de CuONPs pelo método de precipitação química.....	28
2.3. Aplicação das CuONPs como adsorventes do Fe ²⁺	29
2.4. Análise espectrofotométrica na região do ultravioleta e visível	31
CAPÍTULO 3	32
RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1. Síntese das nanopartículas de óxido de cobre.....	32
3.2. Amostras padrão de Fe ²⁺ para construção da curva analítica.....	33
3.3. CuONPs aplicadas como adsorventes do Fe ²⁺	36
3.4. Análises UV-Vis para determinação da concentração de Fe ²⁺ após o processo de adsorção..	37

CAPÍTULO 4	41
CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
PERSPECTIVAS FUTURAS	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

INTRODUÇÃO

É sabido que boa parte da população brasileira, principalmente as que vivem em locais de difícil acesso, sofre com a escassez de água potável, tendo em vista que os tratamentos são ineficientes ou, às vezes, nem são realizados. Além disso, devido às ações antrópicas, muitos impactos aos ambientes aquáticos têm ocorrido nos últimos anos, principalmente no que se refere à contaminação de águas por íons metálicos. As águas subterrâneas, por sua vez, também podem apresentar contaminação por íons metálicos, que podem surgir, muitas vezes, a partir da dissolução de rochas e solos, que são percolados pela água (ALMEIDA et al., 2019; CHEN et al., 2022; IGHALO et al., 2021; SEQUINEL; ARRÚA; COSTA, 2011).

Quando os íons metálicos estão presentes na água em concentrações que ultrapassam o valor máximo indicado, diversas alterações podem ser provocadas, como mudança de cor, odor, além do comprometimento da saúde humana. O Fe^{2+} , por exemplo, é um dos íons metálicos comumente encontrado na água, geralmente em concentrações elevadas. Todavia, a concentração máxima de Fe^{2+} permitida para que a água seja considerada potável é de $0,30 \text{ mg L}^{-1}$. Dessa forma, é necessário desenvolver métodos para a remoção eficaz desse elemento em amostras de água, uma vez que o consumo de água com níveis elevados de Fe^{2+} pode afetar à saúde humana (ALIMOHAMMADI; SEDIGHI; JABBARI, 2017; ALMEIDA et al., 2019; BRASIL, 2021; KAFLE, 2020).

O processo de adsorção é amplamente utilizado para a remoção de íons metálicos em soluções aquosas e é baseado em um fenômeno superficial de transferência de massa, na qual uma concentração finita de moléculas de um fluido (adsorvato) é aderida por uma superfície sólida (adsorvente). A adsorção é considerada eficiente e vantajosa para a remoção dos íons Fe^{2+} em amostras de água, já que é um processo eficiente e de baixo custo (NASCIMENTO et al., 2014; PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018).

Dentre a classe de adsorventes estudados, as nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs) podem ser destacadas, tendo em vista que apresentam um tamanho diminuto, na faixa de 1 a 100 nm, e, conseqüentemente, uma elevada área superficial. Diversos trabalhos da literatura científica ressaltam diferentes propriedades das CuONPs, tais como a alta reatividade, porosidade e a capacidade de se dispersar em soluções aquosas, conferindo às CuONPs a possibilidade de aplicação como adsorventes de íons metálicos, como o Fe^{2+} (GOSWAMI; RAUL; PURKAIT, 2012; HASSAN; JARULLAH; SAADI, 2017; IGHALO et al., 2021).

Como uma alternativa às técnicas instrumentais comumente utilizadas para determinar a concentração de íons metálicos, também é possível utilizar a espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), pois se trata de um instrumento analítico de menor custo e simples operação, podendo ser empregado para determinações mais rápidas e precisas (GIRI, 2017; HOSSEINI; SAYADI; SHEKARI, 2019).

A 1,10-fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$) é um agente quelante bidentado, utilizado para determinação do íon Fe^{2+} e análises espectrofotométricas no UV-Vis. A 1,10-fenantrolina reage com o Fe^{2+} , produzindo o complexo $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$ de coloração laranja, que apresenta um comprimento de onda máximo de absorção por volta da região de 510 nm (GIRI, 2017; KAFLE, 2020; SUN et al., 2020).

Dessa forma, ao se considerar tudo o que foi discutido e tendo em vista os malefícios ocasionados pelo consumo de águas com elevadas concentrações de Fe^{2+} , a aplicação de nanopartículas de óxido de cobre como adsorvente do Fe^{2+} é uma alternativa viável. Além disso, com a utilização do agente quelante 1,10-fenantrolina e análises no UV-Vis é possível determinar a concentração das amostras após a adsorção, de forma simples e sensível, sendo, portanto, uma opção viável e alternativa aos métodos comumente utilizados como espectroscopia de absorção atômica e espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado.

OBJETIVOS

Geral

Sintetizar as nanopartículas de óxido de cobre e analisar a sua capacidade como adsorventes do Fe^{2+} em soluções aquosas.

Específicos

- i. Sintetizar nanopartículas de óxido de cobre utilizando o método de precipitação química;
- ii. Aplicar as nanopartículas de óxido de cobre como adsorventes do Fe^{2+} em soluções aquosas;
- iii. Determinar a concentração de Fe^{2+} após a adsorção utilizando o agente quelante 1,10-fenantrolina e análises espectrofotométricas na região do ultravioleta e visível.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

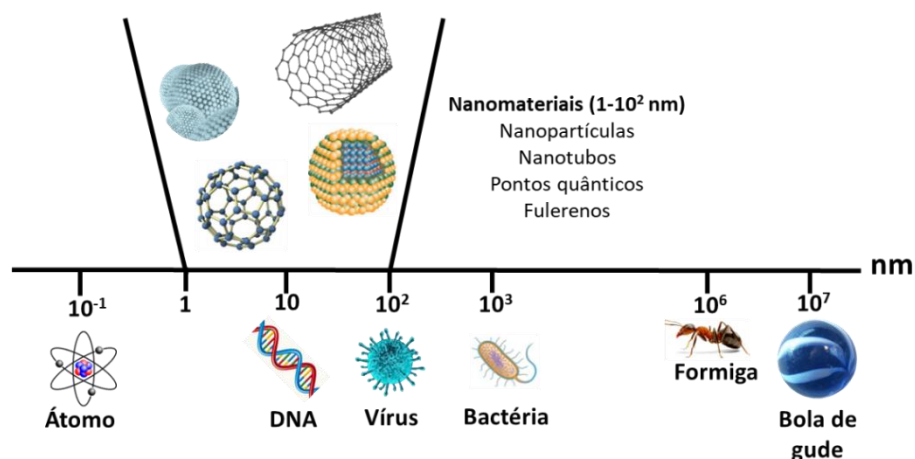
1.1. Nanotecnologia

A área da nanotecnologia se baseia na manipulação de partículas a nível atômico e molecular e abrange diversos estudos relacionados ao desenvolvimento de dispositivos, materiais e sistemas com aplicações inovadoras. Os nanomateriais apresentam um tamanho diminuto, na faixa de 1-100 nanômetros (nm) e através do controle do tamanho e da forma das partículas, novos dispositivos podem ser desenvolvidos (ABID et al., 2022; DIAS et al., 2021; LAZZARETTI; HUPFFER, 2019; PANNEERSELVAM; CHOI, 2014).

Partículas com dimensões nanométricas apresentam um aumento da razão área superficial/volume, possibilitando que as suas propriedades se tornem mais evidentes. Essa é uma das principais razões pelas quais os nanomateriais vêm sendo amplamente explorados. Materiais nanoestruturados são classificados como um conjunto de átomos ou moléculas que tendem a apresentar muitas propriedades favoráveis, devido principalmente ao tamanho reduzido (ABID et al., 2022; EKRAMI et al., 2022; LAZZARETTI; HUPFFER, 2019; NASEEM; DURRANI, 2021).

A dimensão dos nanomateriais e uma comparação de tamanho (em nanômetros) com outros materiais estão expressos na Figura 1.

Figura 1. Comparação de tamanho dos nanomateriais com outros materiais



Fonte: Adaptado de Panneerselvam, Choi (2014)

Os nanomateriais podem ser classificados a partir do seu componente predominante, como por exemplo, materiais à base de carbono, íons metálicos, óxidos metálicos etc. Os nanomateriais à base de carbono (C), por exemplo, incluem os fulerenos e nanotubos. Os nanomateriais à base de íons metálicos, abrangem os pontos quânticos, nanopartículas metálicas (nanopartículas de prata, nanopartículas de ouro etc.). As nanopartículas de óxidos metálicos, por sua vez, incluem as nanopartículas de óxido de zinco, nanopartículas de óxido de ferro, nanopartículas de óxido de cobre e fazem parte do grupo de nanopartículas inorgânicas (GARZÓN, 2018; SELMANI; KOVAČEVIĆ; BOHINC, 2022).

1.2. Nanopartículas de óxidos metálicos (MNONPs)

Os óxidos metálicos vêm sendo amplamente estudados na área da nanotecnologia, apresentando um papel significativo em muitas áreas de estudo, como Química, Física e Ciências dos Materiais. As MNONPs, por exemplo, são amplamente exploradas para a produção de nanoestruturas com propriedades inovadoras, tais como: adsorventes, catalizadores, sensores etc., devido apresentarem tamanho reduzido e área superficial elevada (RODRÍGUEZ; FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2007).

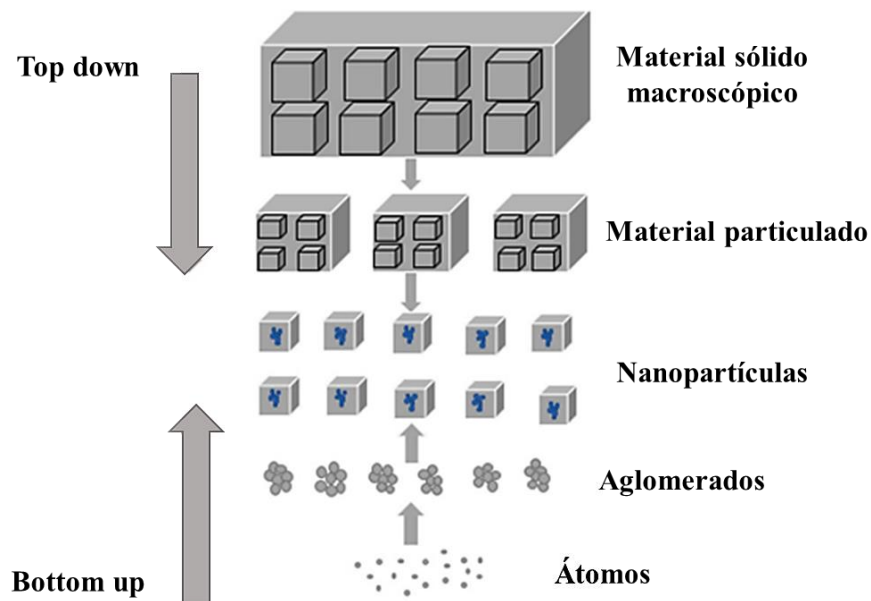
Dentre a classe de MNONPs, as nanopartículas de óxido de zinco, óxido de molibdênio, óxido de cobalto e óxido de cobre são as mais estudadas. Alguns fatores, como tamanho das partículas, morfologia e presença de agregados, por exemplo, podem influenciar diretamente na área superficial e, conseqüentemente, nas propriedades e possibilidades de aplicação das MNONPs (NASEEM; DURRANI, 2021).

Além disso, a depender da abordagem empregada para a síntese das nanopartículas, as propriedades e as possibilidades de aplicação também poderão sofrer alterações, visto que o tamanho, a forma e a estrutura do nanomaterial sintetizado serão influenciados (NASEEM; DURRANI, 2021).

Para a síntese de nanopartículas, diferentes métodos de síntese são empregados, podendo ser divididos em duas abordagens principais: o método *top down* (de cima para baixo) e o *bottom up* (de baixo para cima) (Figura 2). A abordagem *top down* envolve a montagem de estruturas a partir da manipulação de materiais sólidos macroscópicos, que são divididos em estruturas menores através de energia mecânica, química ou outras fontes de energia (ABID et al., 2022; EKRAMI et al., 2022; FU et al., 2017; GARZÓN, 2018; MCMULLEN; MISHRA; SLINKER, 2022; PIMPIN; SRITURAVANICH, 2012; TRAN; NGUYEN, 2017).

A abordagem *bottom up*, por sua vez, é considerada como a mais promissora e alternativa para a produção de nanopartículas. O método *bottom up*, ao contrário do método *top down*, envolve a automontagem e a organização de átomos e moléculas em fase gasosa ou em solução aquosa, em um meio controlado. A síntese de nanomateriais utilizando soluções aquosas pode ser considerada um método relativamente simples, e, além disso, envolve a utilização de soluções contendo o material precursor e agentes estabilizadores para limitar e restringir o tamanho das partículas sintetizadas (ABID et al., 2022; EKRAMI et al., 2022; GARZÓN, 2018).

Figura 2. Representação da abordagem *top down* e *bottom up*



Fonte: Adaptado de Abid et al. (2022)

Dentre as técnicas utilizadas para a produção de nanomateriais, via abordagem *bottom up*, destacam-se o método via precipitação química, o método sol-gel, processo hidrotermal, entre outros (ABID et al., 2022). Alguns métodos de síntese empregando a abordagem *bottom up* e *top down* para a produção de nanopartículas estão representados na Tabela 1.

Tabela 1. Métodos de síntese de nanomateriais pela abordagem *top down* e *bottom up*

Abordagem <i>top down</i>	Abordagem <i>bottom up</i>
Fotolitografia (TRAN; NGUYEN, 2017)	Precipitação química (PAREKH et al., 2021)
Litografia de nanoimpressão (PIMPIN; SRITURAVANICH, 2012)	Sol-gel (SINGH et al., 2021)
Litografia por feixe de elétrons (MCMULLEN; MISHRA; SLINKER, 2022)	Síntese solvotérmica (AISWARYA; RAGURAM; RAJNI, 2020)
Litografia por imersão (FU et al., 2017)	Síntese sonoquímica (HASSANPOUR et al., 2022)
Ablação a laser (RAVI-KUMAR et al., 2019)	Síntese hidrotérmica (VINAY et al., 2020)
Evaporação térmica (ZAHRA et al., 2019)	Deposição química a vapor (DING et al., 2020)
Moagem mecânica (YADAV; YADAV; SINGH, 2012)	Eletrodeposição (TAMILVANAN et al., 2021)

Fonte: Próprio autor

A partir da análise da literatura científica é possível observar que dentre os métodos de síntese destacados nas duas abordagens, o mais utilizado para a síntese das MNONPs é o método via precipitação química (*bottom up*). Com a síntese das MNONPs pelo método de precipitação química é possível realizar o controle do tamanho das partículas de forma relativamente simples e com baixo custo (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2013).

1.3. Síntese de MNONPs pelo método de precipitação química

A síntese das MNONPs pelo método de precipitação química é realizada por meio da utilização de soluções aquosas de sais metálicos, denominadas como agente precursor, além de uma solução básica, como hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de amônio (NH₄OH), hidróxido de potássio (KOH), denominada como agente precipitante (ABID et al., 2022; KOLAHALAM et al., 2019).

O método de precipitação química para a síntese das MNONPs envolve a formação de produtos constituídos de espécies insolúveis, formadas em condições de supersaturação. Nesse processo, há a ocorrência das etapas de nucleação, crescimento das partículas e processos de estabilização. Dentre esses, a nucleação e o crescimento das partículas são as

etapas fundamentais na síntese, visto que estas etapas são as principais para a estruturação morfológica das MNONPs (ABID et al., 2022).

Durante a nucleação há a formação de uma grande quantidade de pequenas partículas, tendo como principal fator o grau de supersaturação. É fundamental que durante a síntese, um grande número de núcleos estáveis seja formado de forma simultânea, sofrendo pouco crescimento, pois o tamanho das partículas tende a influenciar diretamente em suas propriedades (ABID et al., 2022; KOLAHALAM et al., 2019).

Para prevenir o crescimento acelerado das partículas e a formação de aglomerados é necessário empregar agentes estabilizantes durante a síntese. Os agentes estabilizantes são utilizados com a finalidade de prevenir a dissolução e o crescimento indesejado das partículas (ABID et al., 2022; KOLAHALAM et al., 2019).

A partir das considerações acerca da síntese de MNONPs e através de estudos presentes na literatura científica é observado que dentre os diferentes tipos de MNONPs, as que mais se destacam são as nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs), principalmente devido ao íon metálico precursor (Cu^{2+}) ser considerado de baixo custo. Ademais, a síntese das CuONPs, pelo método de precipitação química, não envolve etapas lentas e laboriosas, sendo, portanto, considerada viável.

1.4. Nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs)

O cobre é um oligoelemento essencial às plantas e aos seres humanos, pois desempenha várias funções benéficas para manutenção do sistema imunológico do corpo humano e auxilia no desenvolvimento e fortalecimento das plantas. O cobre é classificado como um elemento de transição que apresenta dois estados de oxidação: +1 e +2. A partir do cobre no estado de oxidação +1 e +2, dois óxidos binários podem ser formados, sendo eles o óxido de cobre (I) ou óxido cuproso (Cu_2O) e óxido de cobre (II) ou óxido cúprico (CuO) (RANGEL; SANTA; RIELLA, 2020; WARIS et al., 2021; WARIS et al., 2021).

Na atualidade, o CuO tem sido amplamente explorado quanto à possibilidade de síntese na forma de partículas com dimensões nanométricas, devido ao material precursor ser de fácil acesso e por apresentar propriedades físicas, químicas, ópticas e magnéticas satisfatórias. As CuONPs apresentam uma grande vantagem em comparação com outros tipos de nanopartículas de óxidos metálicos, devido ao baixo custo de produção e por apresentar propriedades físico-químicas significativas (RANGEL; SANTA; RIELLA, 2020; WARIS et al., 2021).

A síntese de CuONPs pelo método de precipitação química é considerada simples e viável, visto que não necessita de equipamentos ou instrumentação analítica complexa. As CuONPs são sintetizadas a partir de uma solução aquosa contendo os íons Cu^{2+} , como cloreto de cobre (CuCl_2), acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) ou sulfato de cobre (CuSO_4) e uma solução básica (agente precipitante), geralmente hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) em agitação constante e aquecimento (ASAMOAH et al., 2020; JOLIVET et al., 2000).

Diferentes trabalhos na literatura científica têm apresentado o caráter promissor da síntese de CuONPs pelo método de precipitação química. Asamoah e colaboradores (2020), por exemplo, sintetizaram as nanopartículas de óxido de cobre, utilizando o acetato de cobre(II) ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) como agente precursor dos íons Cu^{2+} e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) como agente precipitante, e, a partir disso, obtiveram nanopartículas com diâmetro de aproximadamente 36 nm. Já Baylan e colaboradores (2020) sintetizaram as CuONPs através do método de precipitação química, utilizando sulfato de cobre(II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) como agente precursor e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) como agente precipitante, o que levou à produção de CuONPs com um baixo diâmetro e propriedades satisfatórias. Parekh e colaboradores (2021), por sua vez, realizaram a síntese das CuONPs utilizando o cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$) como agente precursor dos íons Cu^{2+} , o hidróxido de sódio (NaOH) como agente precipitante e o ácido acético (CH_3COOH) como agente estabilizante, produzindo as CuONPs com formato esférico e tamanho uniforme.

A depender da morfologia das CuONPs sintetizadas, as propriedades, e, conseqüentemente, as aplicações das CuONPs poderão sofrer alterações. Desse modo, é necessário realizar estudos com as CuONPs, por meio de métodos analíticos espectroscópicos, para a obtenção de informações relativas ao tamanho, forma e a presença de grupos funcionais no nanomaterial sintetizado (PATIL et al., 2022).

1.5. Métodos analíticos espectroscópicos para a caracterização das CuONPs

Dentre as técnicas comumente aplicadas para a caracterização das CuONPs é possível destacar a microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho (IR). Cada uma dessas técnicas espectroscópicas citadas apresentará informações estruturais relevantes acerca das CuONPs sintetizadas (AKINTELU et al., 2020; PATIL et al., 2022).

A técnica de MET envolve a moldagem de imagens por meio da emissão de feixes de elétrons em uma amostra consideravelmente fina. O feixe de elétrons emitido interage com a amostra, sendo possível obter imagens com elevada resolução da estrutura interna das CuONPs. Os microscópios eletrônicos de transmissão utilizados atualmente podem alcançar baixas resoluções, de até 0,05-0,10 nm. A MEV, por sua vez, permite a obtenção de informações relativas à superfície das CuONPs, a partir de imagens com alta resolução. Por meio da MEV é possível obter informações relevantes, como tamanho e forma do nanomaterial sintetizado (PATIL et al., 2022; VALADARES, 1992).

A espectroscopia no IR, por sua vez, é empregada para a detecção de grupos funcionais e se trata de uma técnica espectroscópica vibracional, baseada na radiação IR. Por meio da análise da absorção da radiação IR é possível determinar diferentes grupos funcionais na amostra (PATIL et al., 2022).

As aplicações das CuONPs, como já mencionado, são influenciadas significativamente pelas suas características morfológicas, ou seja, a depender das características morfológicas e estabilidade do nanomaterial sintetizado, diversas aplicações são possíveis. De modo geral, as principais aplicações das nanopartículas das CuONPs são resumidas a aplicações biomédicas (agente antifúngico, agente antimicrobiano, anticancerígeno e no transporte de drogas), como agente catalítico, sensores e adsorventes de contaminantes metálicos em água (WARIS et al., 2021).

1.6. CuONPs empregadas como adsorventes do íon metálico Fe²⁺

A contaminação de águas com íons metálicos tem se tornado um problema recorrente na sociedade atual. A emissão de íons metálicos em corpos d'água, devido às ações antrópicas, tem aumentado significativamente nos últimos anos, prejudicando os ecossistemas aquáticos e os seres humanos. As águas subterrâneas, por sua vez, também podem apresentar altas concentrações de íons metálicos, que são originados da dissolução de rochas e solos que apresentam esses elementos em sua composição (CHEN et al., 2022; SEQUINEL; ARRÚA; COSTA, 2011).

Dentre a classe de íons metálicos presentes nos corpos d'água o Fe²⁺ pode ser destacado. De acordo com a Portaria de Consolidação GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021, a concentração máxima de Fe²⁺ permitida para a potabilidade da água é de até 0,30 mg L⁻¹. No entanto, em alguns casos, elevadas concentrações de ferro na forma reduzida (Fe²⁺) são

encontradas na água (ALIMOHAMMADI; SEDIGHI; JABBARI, 2017; ALMEIDA et al., 2019; BRASIL, 2021; CHEN et al., 2022; PAIVA, 2012).

O Fe^{2+} é um micronutriente essencial ao ser humano, sendo fundamental em diversos processos químicos e biológicos do corpo humano. O Fe^{2+} atua no transporte de oxigênio, agindo como cofator fundamental para enzimas da cadeia respiratória mitocondrial, na fixação do nitrogênio e na produção da hemoglobina (ALIMOHAMMADI; SEDIGHI; JABBARI, 2017).

Entretanto, o consumo de água com concentrações elevadas de Fe^{2+} pode ocasionar diversos problemas à saúde dos indivíduos, devido ao acúmulo desses íons em tecidos e células do corpo humano. As enfermidades que podem ser provocadas incluem doenças hepáticas, renais e distúrbios neurodegenerativos, como Alzheimer e Parkinson. Além disso, a exposição ao Fe^{2+} também pode ocasionar inflamações no globo ocular, desencadeando, a longo prazo, enfermidades como retinite, coroidite e conjuntivite (ALIMOHAMMADI; SEDIGHI; JABBARI, 2017; GROTO, 2008; KAFLE, 2020; PAIVA, 2012).

Na literatura científica, diferentes estudos têm apresentado técnicas para a remoção de íons metálicos em amostras de água, tais como troca iônica (BALRAM; KAITH, 2022), precipitação química (WU et al., 2019), eletrólise (SHI et al., 2022) e adsorção (HOSSEINI; SAYADI; SHEKARI, 2019). Dentre os métodos citados, é possível considerar o processo de adsorção como o mais eficiente, e, por tal motivo, é o mais utilizado para a remoção de íons metálicos em soluções aquosas. O processo de adsorção é de baixo custo e de fácil operação, além de poder ser aplicado em analitos de baixas concentrações (PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018).

A adsorção envolve a transferência de um ou mais componentes de uma fase fluída para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). A espécie que adere à superfície do adsorvente é classificada como adsorvato ou adsorbato. Nesse processo, o tempo de contato e o tamanho das partículas adsorventes influenciam diretamente na eficiência de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014; PAZ; GARNICA; CURBELO, 2018).

As CuONPs, por exemplo, apresentam diversas propriedades satisfatórias, como tamanho diminuto, elevada área superficial, porosidade e alta reatividade, possibilitando a aplicação como adsorventes de íons metálicos, como o Fe^{2+} (HASSAN; JARULLAH; SAADI, 2017; HOSSEINI; SAYADI; SHEKARI, 2019; IGHALO et al., 2021).

Embora as CuONPs sejam amplamente estudadas quanto à sua aplicação como adsorventes de íons metálicos, há poucos estudos que evidenciam a sua aplicação como

adsorvente do íon metálico Fe^{2+} . Além disso, poucos estudos relatam a utilização da espectrofotometria de absorção molecular na região UV-Vis para determinar a concentração de íons metálicos após o processo de adsorção.

As técnicas comumente empregadas para determinar a concentração de íons metálicos, consiste, geralmente, na espectroscopia de absorção atômica e de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. Como alternativa a essas técnicas instrumentais, de alto custo e difícil acesso, também é possível utilizar métodos espectrométricos no UV-Vis, tendo em vista que se trata de um método analítico sensível, podendo ser utilizado na determinação da concentração de soluções aquosas (GIRI, 2017).

1.7. Espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível

A espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) é uma técnica que permite a determinação quantitativa da radiação eletromagnética (luz) absorvida ou transmitida por uma determinada amostra, em função de um comprimento de onda (λ). A radiação UV-Vis envolve a excitação de elétrons presentes em um nível de mais baixa energia (estado fundamental) para um orbital de mais alta energia (estado excitado), a partir da interação da radiação UV-Vis com os elétrons dos átomos que compõem a amostra (SKOOG; WEST; HOLLER, 2009).

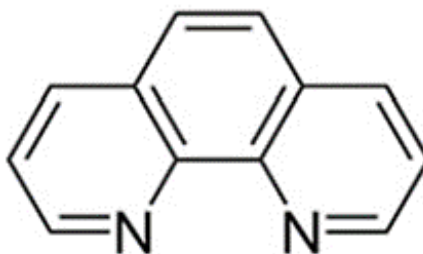
O espectro eletromagnético na região do ultravioleta e visível localiza comprimentos de onda na faixa de 200-400 e 400-800 nm, respectivamente. Nessas regiões, uma ampla faixa de moléculas absorve a radiação eletromagnética, classificando esse processo como absorção (A). A fração da radiação que atravessa a solução (radiação transmitida), por sua vez, é denominada como transmitância (T) e é frequentemente expressa em termos de porcentagem (%), classificada como porcentagem de transmitância (SKOOG; WEST; HOLLER, 2009).

Quanto maior o número de moléculas que absorvem a energia eletromagnética em um comprimento de onda, maior a intensidade de absorção. De acordo com a lei de Lambert-Beer, a concentração da espécie está diretamente relacionada à intensidade da absorção da radiação eletromagnética em um comprimento de onda específico. A absortividade molar se baseia na quantidade de luz absorvida por uma amostra em um comprimento de onda característico, ou seja, cada amostra apresentará a absorção UV-Vis em um comprimento de onda específico, a depender das características do material que compõe a amostra (PAVIA et al., 2015; SKOOG; WEST; HOLLER, 2009).

Não obstante, para que a absorvância do Fe^{2+} seja determinada é necessário que moléculas orgânicas (agentes complexantes ou quelantes) sejam empregadas, a fim de produzir compostos que absorvam radiação eletromagnética na região ultravioleta e visível, pois o íon metálico Fe^{2+} , assim como outros íons metálicos, não absorve radiação eletromagnética na região UV-Vis (AGUSTINA et al., 2015; PAIVA, 2012; SKOOG; WEST; HOLLER, 2009).

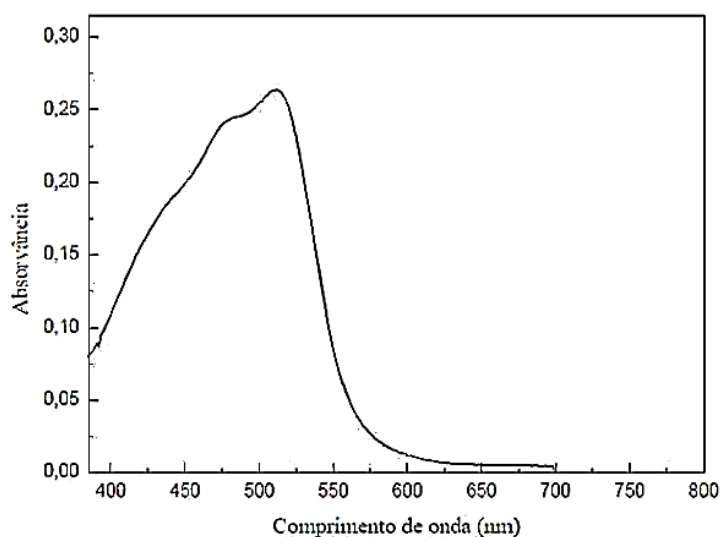
A 1,10-fenantrolina (figura 3) é um agente quelante bidentado que apresenta fórmula molecular: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ e é amplamente utilizado na determinação do íon metálico Fe^{2+} . O Fe^{2+} , ao reagir com a 1,10-fenantrolina, produz o complexo tri(o-fenantrolina)Fe(II) ($[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$) de coloração laranja (PAIVA, 2012).

Figura 3. Estrutura química do agente quelante 1,10-fenantrolina



Fonte: Augustina et al. (2015)

A 1,10-fenantrolina apresenta dois átomos de nitrogênio (N) na posição *orto* da estrutura, por essa razão a 1,10-fenantrolina também é denominada como 1,10-ortofenantrolina. Para a formação do complexo tri(o-fenantrolina)Fe(II), três moléculas de 1,10-ortofenantrolina reagem com o íon Fe^{2+} . O complexo formado ($[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$) apresenta uma intensidade de cor proporcional à concentração de Fe^{2+} nas amostras e um espectro UV-Vis com comprimento de onda máximo de absorção por volta de 510 nm (figura 4) (AGUSTINA et al., 2015; BENCINI; LIPPOLIS, 2010; KAFLE, 2020; SKOOG; WEST; HOLLER, 2009).

Figura 4. Espectro UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ 

Fonte: Adaptado de Vicente et al. (2018)

A intensidade do pico de absorção do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ é utilizado para construção de uma curva analítica, que pode ser utilizada para determinar concentrações desconhecidas de Fe^{2+} nas amostras. É possível observar que a coloração do complexo se torna mais intensa à medida que a concentração de Fe^{2+} aumenta, e, conseqüentemente, a absorção UV-Vis das amostras tende a aumentar (AGUSTINA et al., 2015; KAFLE, 2020; SUN et al., 2020).

A utilização do reagente 1,10-fenantrolina viabiliza a determinação da concentração de Fe^{2+} após o processo de adsorção. A partir de análises espectrofotométricas no UV-Vis, que é um método considerado simples, sensível e rápido, é possível construir uma curva analítica, baseada nas medidas de absorção UV-Vis das amostras padrão (KAFLE, 2020; SUN et al., 2020).

A curva analítica é um método eficiente para prever a concentração de soluções aquosas e se trata de uma função que representa a resposta de um detector sobre uma faixa de concentrações. Para determinar as concentrações das amostras é necessário empregar amostras padrão e realizar uma relação gráfica entre os valores das absorvâncias obtidos e as concentrações conhecidas. Dessa forma, após o processo de adsorção é possível determinar a concentração de Fe^{2+} das amostras (ALVES et al., 2020; CÂNDIDO et al., 2022).

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho foi definida mediante um estudo teórico de trabalhos presentes na literatura científica, que elucidavam as possíveis e viáveis rotas de síntese das CuONPs. Para a escolha do método de síntese, alguns aspectos foram levados em consideração, como o tempo de síntese, reagentes e materiais necessários. Dessa forma, o método via precipitação química foi considerado como o método mais eficaz e viável para a síntese das CuONPs, sendo realizada a partir de uma adaptação da metodologia utilizada por Parekh e colaboradores (2021).

2.1. Materiais e reagentes

- Sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$);
- Hidróxido de sódio (NaOH);
- Sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$);
- Acetato de sódio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$);
- 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$);
- Ácido acético (H_3CCOOH) concentrado;
- Termômetro de mercúrio;
- Agitador magnético com chapa de aquecimento;
- Bomba de vácuo;
- Centrífuga;
- Estufa;
- pHmetro;
- Balança analítica;
- Espectrofotômetro de absorção molecular no UV-Vis.

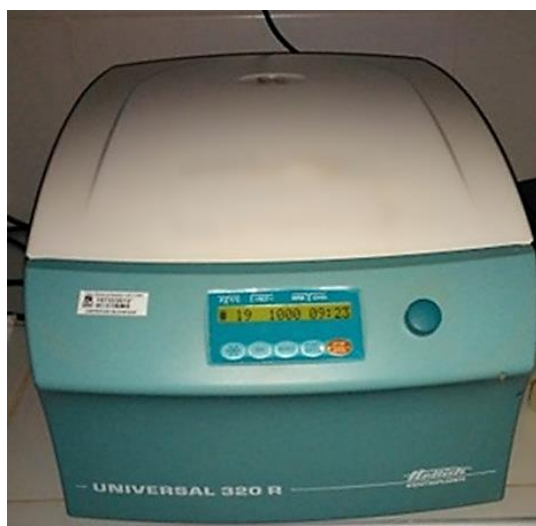
Água deionizada ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) foi utilizada para o preparo de todas as soluções.

2.2. Síntese de CuONPs pelo método de precipitação química

Inicialmente, em um béquer, 10,22 g de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em 300,00 mL de água deionizada, com agitação mantida constante por 20 min, em um agitador magnético. Em seguida, 1,00 mL de ácido acético (H_3CCOOH) concentrado foi adicionado à solução e a agitação foi mantida constante por 30 min. Logo após, 15,00 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) $8,00 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionado gota a gota à amostra, sob agitação constante por 2 h, a 60°C . Para a aferição da temperatura durante a síntese, um termômetro de mercúrio foi utilizado.

Transcorrida as 2 h, a solução de óxido de cobre foi mantida em repouso até que a amostra atingisse a temperatura de aproximadamente 30°C . Posteriormente, a centrifugação das amostras foi realizada utilizando uma centrífuga (Hettich, universal 320) (figura 5) – durante 20 min, a uma velocidade de 1200 rotações por min (RPM).

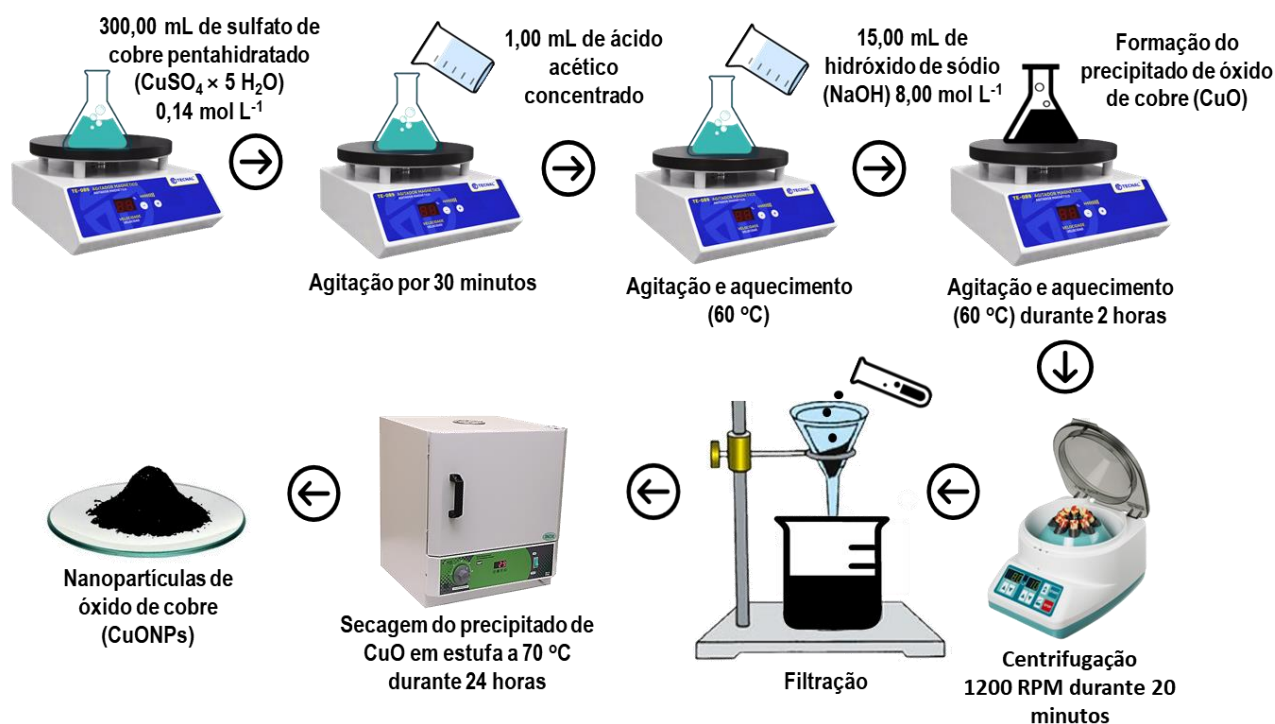
Figura 5. Centrífuga utilizada para a centrifugação das amostras de óxido de cobre



Fonte: Próprio autor

O precipitado de óxido de cobre obtido após a centrifugação foi filtrado à vácuo utilizando um kitassato e um funil com placa porosa. O material foi lavado com água deionizada para remoção de impurezas e seco em estufa a 70°C , durante 24 h. Após a secagem do precipitado, um material agregado de cor preta foi obtido e macerado, utilizando um almofariz com pistilo. Todo o procedimento realizado na síntese das CuONPs está representado na figura 6.

Figura 6. Esquema representativo do processo de síntese das CuONPs pelo método de precipitação química



Fonte: Próprio autor

Após a síntese das CuONPs as amostras foram encaminhadas para as análises da MEV (no entanto, até a data da defesa os resultados não foram obtidos, conforme explicado no item Perspectivas futuras deste trabalho), a fim de que as informações estruturais relativas ao tamanho e forma das CuONPs sintetizadas fossem obtidas.

2.3. Aplicação das CuONPs como adsorventes do Fe^{2+}

As CuONPs foram empregadas como adsorventes do íon metálico Fe^{2+} . Para isso, as soluções aquosas de Fe^{2+} foram preparadas a partir do sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), nas concentrações de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, $1,50 \text{ mg L}^{-1}$, $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} (Figura 7).

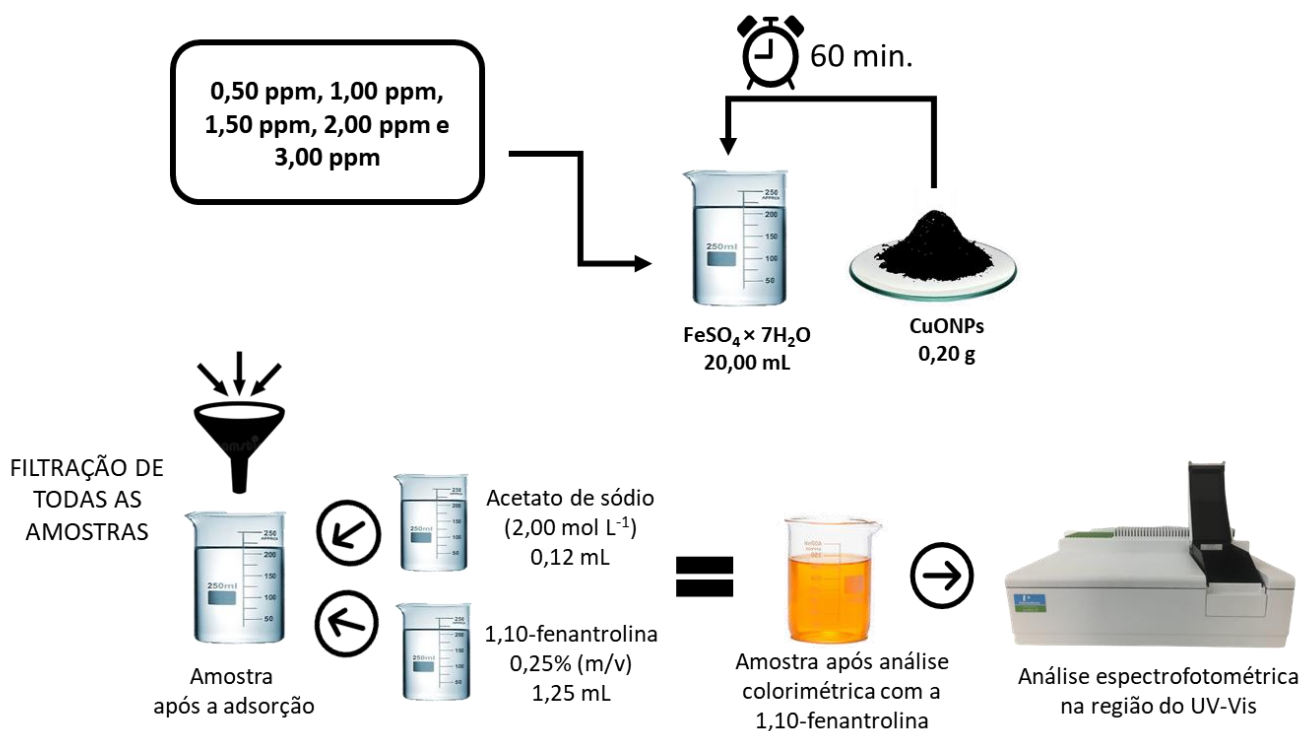
Além disso, $20,00 \text{ mL}$ das amostras de Fe^{2+} ($0,50 \text{ mg L}^{-1}$, $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, $1,50 \text{ mg L}^{-1}$, $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,00 \text{ mg L}^{-1}$) foram adicionadas em diferentes béqueres, e, em seguida, $0,20 \text{ g}$ das CuONPs foram adicionadas. Após adicionar as CuONPs às soluções aquosas de Fe^{2+} , as amostras foram manualmente agitadas, durante 5 min , com um bastão de vidro. Todas as amostras foram mantidas em repouso durante 60 min . Após o tempo de contato (60 min), as amostras foram filtradas, com o intuito de remover o adsorvente (CuONPs). Depois de filtrar

as soluções, as análises com a 1,10-fenantrolina foram realizadas. As análises de Fe^{2+} com a 1,10-fenantrolina foram realizadas com a finalidade de determinar a concentração de Fe^{2+} após o processo de adsorção, visto que o Fe^{2+} não absorve radiação na região UV-Vis.

Por sua vez, 0,12 mL de uma solução de acetato de sódio ($2,00 \text{ mol L}^{-1}$) (solução tampão pH 4,00) e 1,20 mL de uma solução aquosa de 1,10-fenantrolina 0,25% (m/v) (agente quelante) foram adicionados a cada amostra após a filtração. Nesse momento, a ocorrência de alguma alteração visual nas amostras foi verificada, como a formação de precipitado ou alteração de cor. A alteração de cor (de incolor para laranja) indica a presença de Fe^{2+} nas amostras.

Além das análises de Fe^{2+} nas amostras após a adsorção, as amostras padrão também foram preparadas e foram utilizadas como padrão na construção da curva analítica. As soluções aquosas de Fe^{2+} , com concentrações de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, $1,50 \text{ mg L}^{-1}$, $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,00 \text{ mg L}^{-1}$ foram preparadas e em cada uma das amostras (20,00 mL da amostra contendo Fe^{2+}), 0,12 mL de uma solução de acetato de sódio ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$) e 1,20 mL de uma solução aquosa de 1,10-fenantrolina 0,25% (m/v) foram adicionados.

Figura 7. Esquema referente a aplicação das CuONPs como adsorventes do Fe^{2+}



Fonte: Próprio autor

2.4. Análise espectrofotométrica na região do ultravioleta e visível

Para determinar a concentração do adsorvato (Fe^{2+}) no equilíbrio, todas as amostras, incluindo as amostras padrão, foram submetidas a análise espectrofotométrica no UV-Vis. As análises na região do UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis (Lambda 25, PerkinElmer do Brasil Ltda, instrumento de feixe duplo) (Figura 8). O branco utilizado foi água deionizada e cubetas de quartzo 10mm. O comprimento de onda de 510 nm foi utilizada para análise de todas as amostras.

Figura 8. Espectrofotômetro de absorção molecular no UV-Vis utilizado nas análises



Fonte: Próprio autor

Após as análises espectrofotométricas no UV-Vis, uma curva analítica foi construída, utilizando as medidas de absorbância das amostras padrão. Para o cálculo da concentração de Fe^{2+} após a adsorção, buscou-se utilizar a equação da reta obtida por meio da curva analítica das amostras padrão de Fe^{2+} . A equação geral da reta está apresentada na equação 6.

$$y = ax + b \quad (6)$$

Onde:

y = absorção UV-Vis da amostra após a adsorção;

x = concentração de Fe^{2+} após a adsorção;

a = inclinação da reta (sensibilidade);

b = coeficiente linear.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

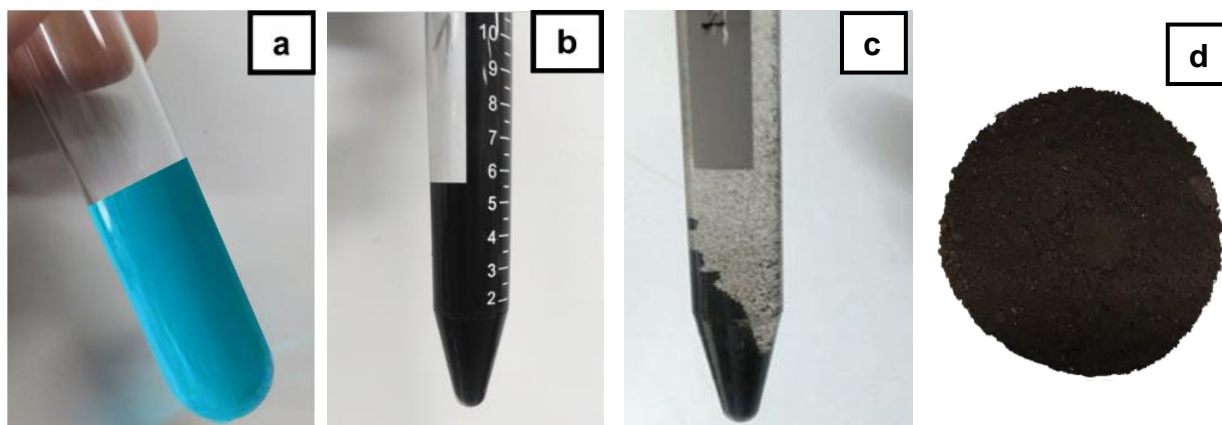
3.1. Síntese das nanopartículas de óxido de cobre

Durante a síntese das CuONPs, o primeiro produto obtido, se trata do hidróxido de cobre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ que apresenta uma coloração azul (figura 9.a). Após alguns minutos de aquecimento do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ há a formação de um novo produto de coloração preta.

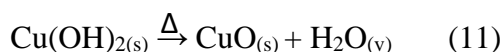
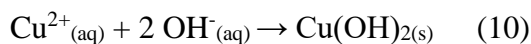
Quando o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ foi aquecido ocorreu a decomposição de seus constituintes, havendo a formação de dois novos produtos. Nesse processo ocorreu uma reação química, classificada como decomposição térmica. A decomposição térmica é um tipo de reação endotérmica, na qual há a necessidade de uma fonte de calor, responsável pelo fornecimento de energia, para promover o rompimento de ligações químicas. Nesse processo, quando o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é aquecido há a quebra de suas ligações, havendo a formação de dois novos produtos, o óxido de cobre (CuO) (figura 9.b) e de uma molécula de água (H_2O) (MAIA; OSORIO, 2003; RANGEL, 2014).

Na figura 9 estão apresentadas as imagens referentes às etapas da síntese das CuONPs. A figura 9.d se refere às CuONPs obtidas pela síntese via precipitação química. As reações químicas correspondentes ao processo de síntese das CuONPs estão expressas nas equações 10 e 11.

Figura 9. Etapas da síntese das CuONPs. (a) hidróxido de cobre (b) óxido de cobre (c) óxido de cobre obtido após a centrifugação (d) nanopartículas de óxido de cobre (CuONPs).



Fonte: Próprio autor



Durante a síntese das CuONPs a nucleação é a etapa inicial, pois é nesse processo que há a geração de uma grande quantidade núcleos precursores das CuONPs. Além do processo de nucleação, o crescimento das partículas também é uma das etapas iniciais da síntese. Todavia, o crescimento das partículas deve ser controlado, pois a formação de partículas com grandes dimensões provoca a perda de suas propriedades, e, conseqüentemente, as possibilidades de aplicações se tornam reduzidas (RANGEL, 2014). Dessa forma, tanto a temperatura durante a síntese realizada quanto a velocidade de agitação foram controladas – mantidas constantes, de modo que esses parâmetros não influenciassem no tamanho e na forma das partículas sintetizadas.

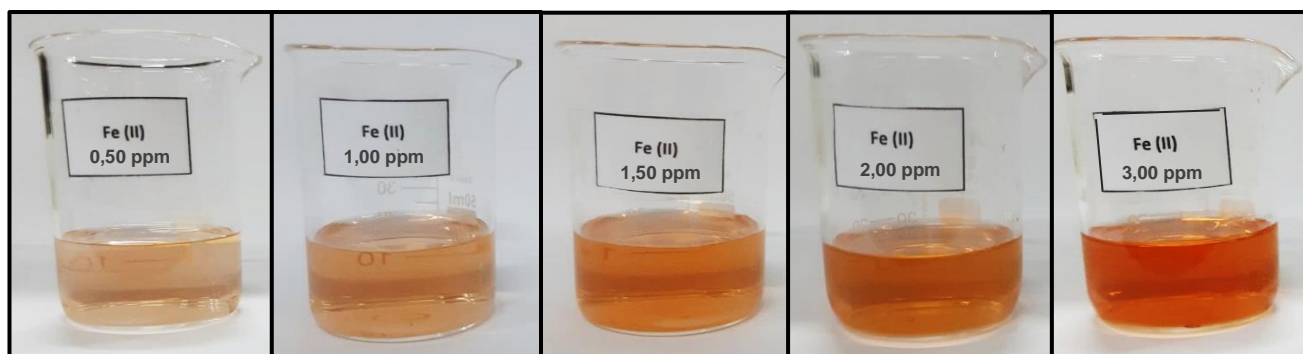
A solução de ácido acético concentrado foi empregada para evitar a aglomeração das partículas, assim como utilizado por Parekh e colaboradores (2021). O ácido acético age como agente estabilizante, impedindo a aglomeração e o crescimento de uma partícula sobre a outra.

A estrutura molecular do ácido acético (ácido fraco) é composta por um grupo carboxila (-COOH) e um grupo metil (-CH₃). Esses grupos podem apresentar uma interação com os íons Cu²⁺, ligando-se à superfície das partículas e promovendo a formação de uma camada protetora. Nesse processo, o ácido acético impede a interação e o crescimento de uma partícula sobre a outra.

3.2. Amostras padrão de Fe²⁺ para construção da curva analítica

As amostras padrão de Fe²⁺ foram preparadas com a finalidade de serem utilizadas na construção de uma curva analítica. A curva analítica foi construída com o intuito de calcular a concentração de Fe²⁺ após a adsorção realizada pelas CuONPs. Conforme já esclarecido, as amostras padrão foram preparadas com as mesmas concentrações iniciais de Fe²⁺ das amostras que passaram pelo processo de adsorção. Após a adição da 1,10-fenantrolina nas amostras de Fe²⁺, uma alteração de cor foi observada instantaneamente nas soluções, passando de incolor à laranja (Figura 10).

Figura 10. Complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ em soluções aquosas de Fe^{2+} com concentrações de 0,50 ppm a 3,00 ppm



Fonte: Próprio autor

Com a formação desse produto – de coloração laranja – foi possível concluir que a 1,10-fenantrolina apresentou uma grande afinidade com os íons Fe^{2+} , já que ocorreu uma reação imediata. Conforme observado na figura 10, o complexo formado apresentou uma intensidade de cor proporcional à concentração de Fe^{2+} nas amostras, ou seja, quanto maior a concentração de Fe^{2+} mais intensa era a coloração da solução.

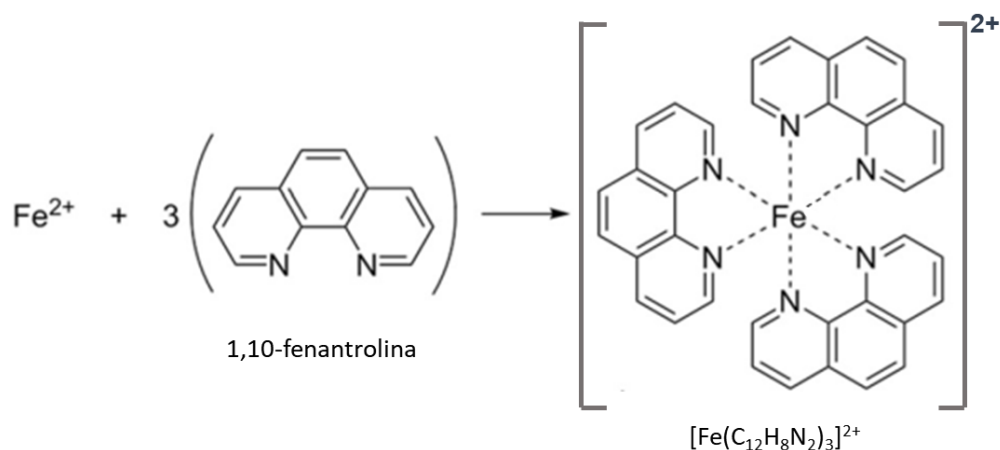
Como o íon metálico Fe^{2+} não absorve radiação eletromagnética na faixa espectral ultravioleta e visível, a 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), que é um reagente quelante orgânico, foi utilizada com a finalidade de proporcionar a geração de um grupo cromóforo, ou seja, grupos de átomos com capacidade de absorver a radiação eletromagnética na região UV-Vis. A cor laranja, observada após a adição da 1,10-fenantrolina, refere-se à formação do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$, que apresenta uma intensidade de cor proporcional à concentração de Fe^{2+} e um comprimento de onda máximo de absorção por volta da região de 510 nm (SKOOG; WEST; HOLLER, 2009).

O complexo formado pela reação entre a 1,10-fenantrolina e o Fe^{2+} é um exemplo de complexo de transferência de carga, ou seja, a espécie gerada é altamente absorvente da radiação UV-Vis e é formada por uma espécie doadora de elétrons que faz ligação com uma espécie receptora de elétrons (BENCINI; LIPPOLIS, 2010).

A estrutura da 1,10-fenantrolina apresenta dois átomos de nitrogênio (N) na posição orto da estrutura. Cada par de átomos de N reage, através de uma ligação covalente, com o íon Fe^{2+} , resultando na formação do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ (figura 11). Dessa forma, a utilização da 1,10-fenantrolina viabilizou as análises UV-Vis com o Fe^{2+} , visto que este íon não absorve radiação eletromagnética na região UV-Vis. No entanto, ao adicionar a 1,10-

fenantrolina ocorre a formação do grupo cromóforo, que possibilita esse tipo de absorção (BENCINI; LIPPOLIS, 2010; SKOOG; WEST; HOLLER, 2009).

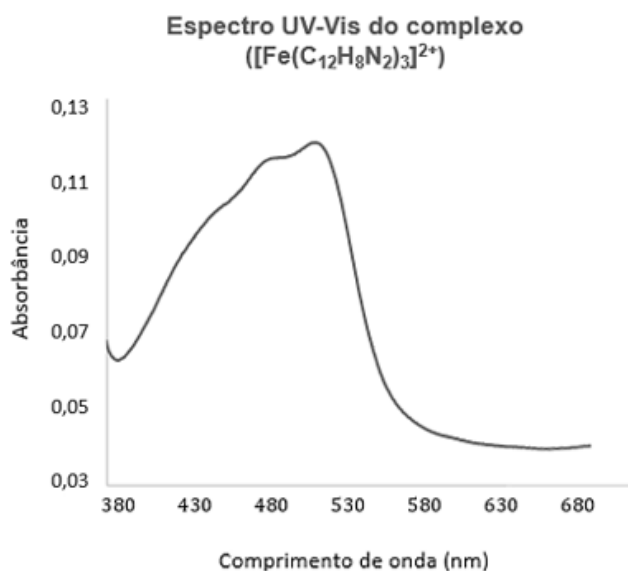
Figura 11. Representação do processo de formação do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$



Fonte: Adaptado de Augustina et al. (2015)

O espectro UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$, obtido por meio da espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis, está representado na figura 12. O respectivo espectro UV-Vis se refere a uma amostra padrão do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ com concentração de $3,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} e foi diluída com água deionizada na proporção de 1:5. O espectro UV-Vis obtido apresentou comprimento de onda máximo de absorção de 510 nm.

Figura 12. Espectro UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$



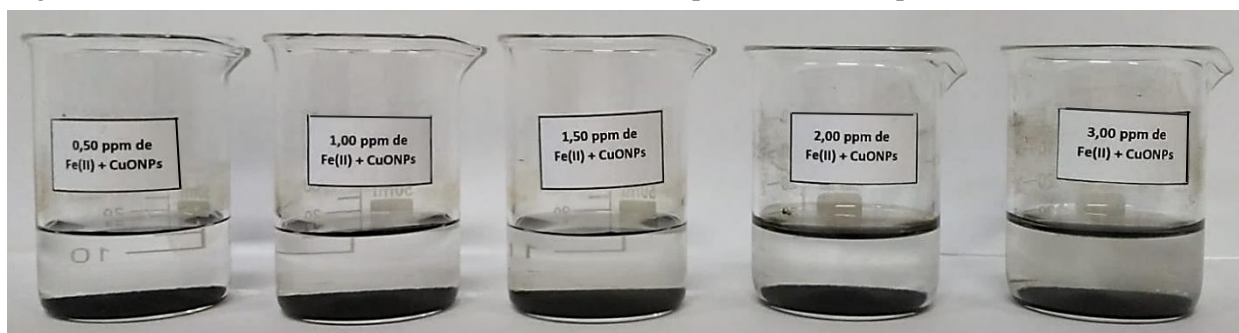
Fonte: Próprio autor

3.3. CuONPs aplicadas como adsorventes do Fe^{2+}

Durante o processo de adsorção, o adsorvente (CuONPs) se manteve em contato por 60 min com o adsorvato (Fe^{2+}). O tempo de contato é um dos principais fatores que podem influenciar no processo de adsorção, pois com o aumento do tempo de contato é obtida uma maior interação entre o íon metálico e os sítios ativos presentes na superfície das nanopartículas, sendo possível obter resultados satisfatórios de adsorção (HOSSEINI et al., 2019).

Neste trabalho, o tempo de contato estabelecido foi de 60 min, considerado eficaz para o processo de adsorção. Na figura 13, encontra-se representado o adsorvente (CuONPs) em contato com o adsorvato (Fe^{2+}).

Figura 13. CuONPs em contato com as amostras de Fe^{2+} após 60 min em repouso.

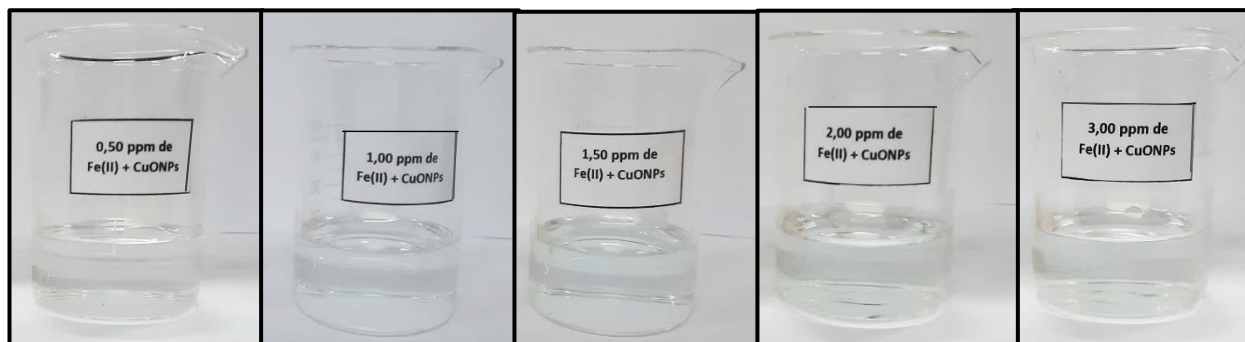


Fonte: Próprio autor

Conforme observado na imagem, após o tempo de contato do adsorvente com o adsorvato houve a decantação do adsorvente, o qual, após a finalização do tempo de contato estabelecido (60 min), foi filtrado.

Como discutido no item 2.3. da metodologia, após a filtração das amostras, foram realizadas as análises com a 1,10-fenantrolina. Observando a Figura 14, é possível visualizar que ao adicionar a 1,10-fenantrolina nas amostras após a adsorção, nenhuma das amostras (0,50 ppm; 1,00 ppm, 1,50 ppm; 2,00 ppm e 3,00 ppm de Fe^{2+}), apresentaram alteração de cor, que indicasse a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$. Dessa forma, foi possível considerar, que o Fe^{2+} a concentração de Fe^{2+} era muito baixa, de tal forma que não reagiu com o agente quelante adicionado.

Figura 14. Amostras de Fe^{2+} após análise colorimétrica com a 1,10-fenantrolina.



Fonte: Próprio autor

Vale salientar ainda, que o pH é um dos principais fatores que podem interferir nas análises da 1,10-fenantrolina com o Fe^{2+} . Por este motivo uma solução de acetato de sódio foi utilizada com a finalidade de estabilizar o pH do meio, que deve apresentar caráter ácido (mantido em 4,00 neste trabalho em todas amostras). Em pH básico (superior a 7,00) o Fe^{2+} poderá precipitar na forma de hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ALVES et al., 2020).

3.4. Análises UV-Vis para determinação da concentração de Fe^{2+} após o processo de adsorção

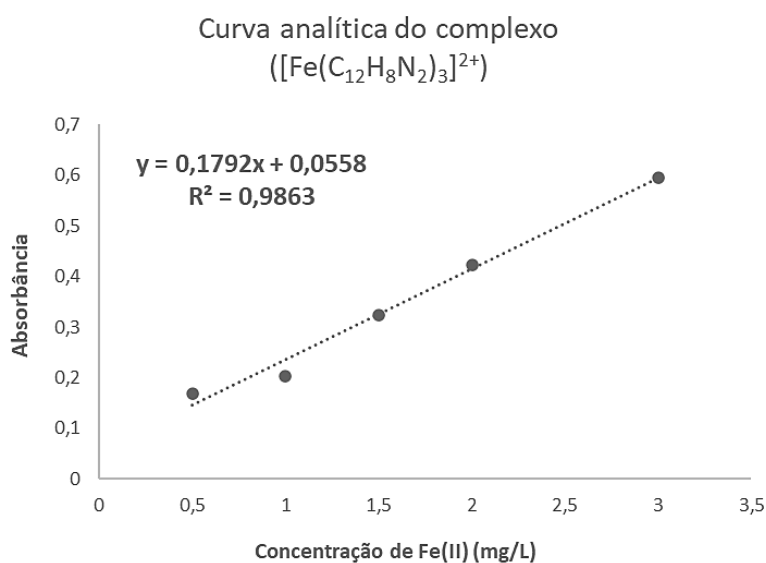
Considerando as absorbâncias obtidas por meio das análises espectrofotométricas, buscou-se calcular a concentração de Fe^{2+} no equilíbrio, ou seja, após a adsorção. A curva analítica foi construída a partir de cinco pontos experimentais, isto é, cinco amostras do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$, que apresentavam as seguintes concentrações de Fe^{2+} : 0,50 mg L^{-1} , 1,00 mg L^{-1} , 1,50 mg L^{-1} , 2,00 mg L^{-1} e 3,00 mg L^{-1} . Como já mencionado, o comprimento de onda máximo de absorção do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ foi encontrado na região de 510 nm, com isso, esse valor foi estabelecido para as análises no UV-Vis de todas as amostras.

Durante as análises espectrofotométricas no UV-Vis foi possível visualizar que a intensidade da absorção do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ aumentava de forma proporcional ao aumento da concentração de Fe^{2+} . Tal fato pode ser explicado a partir da lei de Lambert Beer, que estabelece que a intensidade do pico de absorção está diretamente relacionada à concentração das amostras (SKOOG; WEST; HOLLER, 2009). Nos resultados obtidos esses fatores foram observados, visto que na amostra com maior concentração de Fe^{2+} a absorção UV-Vis foi a mais intensa (Tabela 2). A partir dos dados da tabela 2, a curva analítica foi construída (Figura 15).

Tabela 2. Concentrações de Fe^{2+} e absorvâncias UV-Vis das amostras padrão

Concentração de Fe^{2+} (mg L^{-1})	Absorbância em 510 nm
0,50	0,169
1,00	0,203
1,50	0,323
2,00	0,422
3,00	0,596

Fonte: Próprio autor

Figura 15. Curva analítica do complexo $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ 

Fonte: Próprio autor

O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,9863. O R^2 é um dos parâmetros utilizados para visualizar um bom ajuste dos pontos experimentais, pois quanto mais próximo de 1, maior a reprodutibilidade da técnica. Além do valor de R^2 , a equação da reta é muito relevante, pois é através dela, e, também, dos valores das absorvâncias das amostras com concentrações desconhecidas, que essas concentrações podem ser calculadas (ALVES et al., 2020). Na Tabela 3, encontra-se as concentrações iniciais de Fe^{2+} (antes da adsorção) e as absorvâncias UV-Vis das amostras de Fe^{2+} após a adsorção.

Tabela 3. Concentração inicial de Fe²⁺ e absorção UV-Vis das amostras após a adsorção

Concentração inicial de Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	Absorção das amostras após adsorção
0,50	0,038
1,00	0,047
1,50	0,054
2,00	0,063
3,00	0,080

Fonte: Próprio autor

Conforme é possível observar na Tabela 3, as absorbâncias UV-Vis das amostras após a adsorção apresentaram uma intensidade muito baixa ao comparar com as amostras padrão, como esperado, visto que nessas amostras não houve a formação do grupo cromóforo após a adição da 1,10-fenantrolina. Dessa forma, considerando tais valores, não foi possível utilizar a curva analítica para calcular as concentrações de Fe²⁺ após a adsorção, visto que as absorbâncias das amostras não estavam dentro do intervalo linear da curva analítica construída.

Para determinar as concentrações a partir de uma curva analítica – de forma precisa e confiável – é necessário que os valores de absorbância e concentração das amostras desconhecidas estejam dentro do intervalo linear da curva analítica construída. O intervalo linear corresponde a faixa de concentrações e absorbâncias das amostras padrão que foram utilizadas para a construção da curva analítica (SKOOG; WEST; HOLLER, 2009).

Dessa forma, foi possível considerar que todas as amostras após a adsorção apresentaram uma concentração menor em relação às amostras padrão, pois conforme já discutido, a lei de Lambert-Beer estabelece que a concentração das amostras é proporcional às absorbâncias UV-Vis. Como todas as amostras apresentaram concentrações menores ao comparar com às amostras padrão, foi possível constatar que as CuONPs apresentaram uma capacidade de adsorção muito favorável, e, devido aos baixos valores das absorbâncias, não foi possível detectar o Fe²⁺ nas amostras utilizando as análises UV-Vis (Tabela 4).

Tabela 4. Absorção UV-Vis das amostras após adsorção e concentração de Fe^{2+} após a adsorção

Absorção das amostras após adsorção	Concentração de Fe^{2+} no equilíbrio (mg L^{-1})
0,038	N.D
0,047	N.D
0,054	N.D
0,063	N.D
0,080	N.D

Legenda: N.D= Não detectado.

Fonte: Próprio autor

Sendo assim, é necessário realizar mais estudos acerca da adsorção das CuONPs em concentrações mais elevadas do adsorvato, visto que poderia ser possível determinar a concentração das amostras após a adsorção, utilizando a curva analítica construída, pois as concentrações desconhecidas poderiam ser contempladas no intervalo da equação linear.

Conforme alguns autores relatam, as CuONPs geralmente apresentam uma quantidade de sítios ativos limitada que podem saturar quando a concentração do adsorvato se torna mais elevada. Hosseini e colaboradores (2019), por exemplo, em seu trabalho sobre a eficiência de CuONPs como adsorventes do níquel (Ni^{2+}) e cromo (Cr^{2+}) em soluções aquosas, observaram essa ocorrência. Em seus estudos foi apresentado que a eficiência de adsorção das CuONPs diminuía à medida que a concentração inicial do adsorvato aumentava, esse fato pode ser explicado devido à saturação dos sítios ativos do adsorvente, pois com o aumento da concentração do adsorvato, a disponibilidade de sítios ativos se tornava reduzida.

Dessa forma, por tudo supracitado, é possível considerar que as CuONPs sintetizadas apresentaram uma capacidade de adsorção do Fe^{2+} considerável. Não obstante, conforme já mencionado, é necessário que mais estudos acerca do processo de adsorção, utilizando concentrações maiores do adsorvato, sejam realizados – a fim de que a curva analítica contemple as concentrações desconhecidas obtidas após a adsorção.

Após os resultados obtidos optou-se por extrapolar a curva analítica e observou-se que a adsorção das duas últimas amostras estudadas - amostra de $2,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} inicial - foram detectadas, com as concentrações de Fe^{2+} no equilíbrio de $0,0402 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,1350 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} , respectivamente.

CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todos os objetivos propostos neste trabalho foram concluídos de forma positiva. As CuONPs foram sintetizadas de forma simples e rápida, sem a utilização de etapas laboriosas. As CuONPs apresentaram propriedades que viabilizaram a sua aplicação como adsorvente do Fe^{2+} . Além disso, por meio da espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis, foi possível construir a curva analítica das amostras padrão de Fe^{2+} .

As amostras de Fe^{2+} após a adsorção apresentaram uma intensidade de absorção UV-Vis muito baixa. Dessa forma, nas condições estudadas, não foi possível utilizar as informações da curva analítica para o cálculo das concentrações das amostras. Todavia, com os resultados obtidos foi possível determinar que as CuONPs apresentaram uma capacidade considerável para a adsorção do Fe^{2+} , tendo em vista que a presença deste íon não foi detectada em nenhuma das amostras após a adsorção.

Neste estudo, as análises UV-Vis foram utilizadas de forma alternativa para determinação da concentração de soluções aquosas. Muitas vezes, a utilização de outros métodos mais laboriosos, como é o caso da espectroscopia de emissão atômica e espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, oferece resultados de forma mais rápida. No entanto, o acesso e o manuseio de técnicas analíticas mais sofisticadas, como as técnicas mencionadas acima, geralmente são inviáveis, devido ao alto custo e à manutenção dos equipamentos. Assim, com este trabalho foi possível perceber que um método mais simples e de menor custo, também pode ser considerado eficaz para a determinação das concentrações de soluções aquosas, quando a curva analítica contempla as concentrações obtidas após a adsorção. Vale salientar que os resultados obtidos nesse trabalho foram, a grade maioria, de caráter qualitativo. Dessa forma, para a obtenção de resultados qualitativos, a excussão de outras análises torna-se necessária, principalmente no que se refere a caracterização das CuONPs.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, a caracterização do nanomaterial sintetizado será realizada, visto que é uma etapa de grande importância para este trabalho. As amostras já foram encaminhadas ao Centro de Apoio à Pesquisa (CENAPESQ) da UFRPE (sede Dois Irmãos, Recife-PE), onde as análises referentes à MEV serão realizadas. No entanto, os

resultados não foram obtidos até a data da defesa e, por isso, não puderam compor este trabalho. Com essa análise será possível obter informações relevantes acerca das características superficiais das CuONPs, bem como seu tamanho e forma.

Para a obtenção de mais resultados referentes ao processo de adsorção, outras análises serão realizadas, principalmente, estudos relacionados à eficiência de adsorção das CuONPs, utilizando concentrações mais elevadas do adsorvato. Por fim, torna-se relevante também estudar o processo de adsorção das CuONPs em outros tipos de contaminantes metálicos, como é o caso do Ni^{2+} , Cr^{2+} , Zn^{2+} etc. Dessa forma, será possível observar a seletividade das CuONPs quando aplicadas a outros tipos de elementos tóxicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABID, N. et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 1–18, 2022.

AGUSTINA, E. et al. Simple and Precise Quantification of Iron Catalyst Content in Carbon Nanotubes Using UV/Visible Spectroscopy. **ChemistryOpen**, v. 4, n. 5, p. 613–619, 2015.

AISWARYA, K. M.; RAGURAM, T.; RAJNI, K. S. Synthesis and characterisation of nickel cobalt sulfide nanoparticles by the solvothermal method for dye-sensitized solar cell applications. **Polyhedron**, v. 176, p. 1–8, 2020.

AKINTELU, S. A. et al. Green synthesis of copper oxide nanoparticles for biomedical application and environmental remediation. **Heliyon**, v. 6, p. 1–12, 2020.

ALIMOHAMMADI, V.; SEDIGHI, M.; JABBARI, E. Experimental study on efficient removal of total iron from wastewater using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. **Ecological Engineering**, v. 102, p. 90–97, 2017.

ALMEIDA, A. B. B. et al. Concentração de ferro e manganês em águas de abastecimento no município de Crato, Ceará: caracterização e proposta de tratamento. **Águas Subterrâneas**, v. 33, n. 2, p. 1–11, 2019.

ALVES, E. H. et al. Elaboração da curva de calibração utilizando ácido tânico comercial para determinação de atividade enzimática de tanase. **Sinergia**, v. 21, n. 1, p. 34–38, 2020.

AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. Magnetic and structural properties of RE doped Co-ferrite (RE=Nd, Eu, and Gd) nano-particles synthesized by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 345, p. 18–23, 2013.

ASAMOAH, R. B. et al. Synthesis and characterization of zinc and copper oxide nanoparticles and their antibacteria activity. **Results in Materials**, v. 7, p. 1–11, 2020.

BALRAM; KAITH, B. S. Removal of hazardous metal ions from polluted water using biomaterial-based ion-exchangers: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 53, p. 174–178, 2022.

BAYLAN, N.; İLALAN, İ.; İNCI, İ. Copper Oxide Nanoparticles as a Novel Adsorbent for Separation of Acrylic Acid from Aqueous Solution: Synthesis, Characterization, and Application. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 9, p. 1–15, 2020.

BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 2096–2180, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 4 mai. 2021.

CÂNDIDO, G. H. S. et al. Kinetic Study and Isotherm Analysis of Organic Matter Adsorption by a Native Cactus from the Brazilian Backwoods. **Revista Virtual de Química**, v. 15, n. 1, p. 150–158, 2022.

CHEN, X. et al. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review. **Chemosphere**, v. 307, p. 1-14, 2022.

DIAS, B. P. et al. A nanotecnologia no Brasil e o desenvolvimento de produtos com atividade antimicrobiana. **Química Nova**, v. 44, n. 8, p. 1084–1092, 2021.

DING, J. et al. Aerosol assisted chemical vapour deposition of nanostructured ZnO thin films for NO₂ and ethanol monitoring. **Ceramics International**, v. 46, n. 10, p. 15152–15158, 2020.

EKRAMI, E. et al. Nanotechnology: A sustainable solution for heavy metals remediation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 18, p. 1–14, 2022.

FU, X. et al. Flow behavior control in immersion lithography. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 53, p. 190–203, 2017.

GARZÓN, M. G. Nanomateriales, nanopartículas y síntesis verde. **Repertorio de medicina y cirugía**, v. 27, n. 2, p. 75–80, 2018.

GIRI, B. **Laboratory Methods in Microfluidics**. Kathmandu: Elsevier, 2017. p. 89–95.

GOSWAMI, A.; RAUL, P. K.; PURKAIT, M. K. Arsenic adsorption using copper (II) oxide nanoparticles. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 9, p. 1387–1396, 2012.

GROTTO, H. Z. W. Metabolismo do ferro: uma revisão sobre os principais mecanismos envolvidos em sua homeostase. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**, v. 30, n. 5, p. 390–397, 2008.

HASSAN, K. H.; JARULLAH, A. A.; SAADI, S. K. Synthesis of Copper Oxide Nanoparticle as an adsorbent for removal of Cd (II) and Ni (II) ions from binary system. **International Journal of Applied Environmental Sciences**, v. 12, n. 11, p. 1841–1861, 2017.

HASSANPOUR, M. et al. Sonochemical synthesis and characterization of aluminum tungsten oxide nanoparticle and study its impact on the growth of microalga. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 1–11, 2022.

HOSSEINI, R.; SAYADI, M. H.; SHEKARI, H. Adsorption of Nickel and Chromium From Aqueous Solutions Using Copper Oxide Nanoparticles: Adsorption Isotherms, Kinetic Modeling, and Thermodynamic Studies. **Avicenna Journal of Environmental Health Engineering**, v. 6, n. 2, p. 66–74, 2019.

IGHALO, J. O. et al. CuO nanoparticles (CuO NPs) for water treatment: A review of recent advances. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 15, p. 1–12, 2021.

JOLIVET, J.; HENRY M.; LIVAGE J. **Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state**. Chichester: John Wiley and Sons, 2000.

KAFLE, B. P. **Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry**. Dulikhel: Elsevier, 2020. p. 79–145.

KOLAHALAM, L. A. et al. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 2182–2190, 2019.

LAZZARETTI, L. L.; HUPFFER, H. M. Nanotecnologia e a sua regulamentação no Brasil. **Revista Gestão e Desenvolvimento**, v. 16, n. 3, p. 153–177, 2019.

MAIA, A. S.; OSORIO, V. K. L. Decomposição térmica do bicarbonato de sódio: do processo Solvay ao diagrama tipo Ellingham. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 595–601, 2003.

MCMULLEN, R.; MISHRA, A.; SLINKER, J. D. Straightforward fabrication of sub-10 nm nanogap electrode pairs by electron beam lithography. **Precision Engineering**, v. 77, p. 275–280, 2022.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASEEM, T.; DURRANI, T. The role of some important metal oxide nanoparticles for wastewater and antibacterial applications: A review. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 3, p. 59–75, 2021.

PAIVA, M. L. Especificação do ferro em águas subterrâneas: Otimização do método espectrofotométrico na região da luz visível. **Revista Analytica**, n. 57, p. 60–66, 2012.

PANNEERSELVAM, S.; CHOI, S. Nanoinformatics: Emerging databases and available tools. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 5, p. 7158–7182, 2014.

PAREKH, Z. R. et al. CuO nanoparticles – Synthesis by wet precipitation technique and its characterization. **Physica B: Condensed Matter**, v. 610, p. 1–8, 2021.

PATIL, R. M. et al. An update on sophisticated and advanced analytical tools for surface characterization of nanoparticles. **Surfaces and Interfaces**, v. 33, p. 1–17, 2022.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PAZ, J. E. M.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. S. Estudo da adsorção de chumbo utilizando como adsorvente bagaço de cana-de-açúcar ativado. **HOLOS**, v. 8, p. 3–18, 2018.

PIMPIN, A.; SRITURAVANICH, W. Reviews on micro- and nanolithography techniques and their applications. **Engineering Journal**, v. 16, n. 1, p. 37–55, 2012.

RANGEL, W. M. **Síntese de nanopartículas de óxido de cobre (II) pelo método de coprecipitação**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

RANGEL, W. M.; SANTA, R. A. A. B.; RIELLA, H. G. A facile method for synthesis of nanostructured copper (II) oxide by coprecipitation. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 1, p. 994–1004, 2020.

RAVI-KUMAR, S. et al. Laser ablation of polymers: A review. **Procedia Manufacturing**, v. 34, p. 316–327, 2019.

RODRÍGUEZ, J. A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. **Synthesis, properties and applications of oxide nanomaterials**. New Jersey: John Wiley, 2007.

SAHOOLI, M.; SABBAGHI, S.; SABOORI, R. Synthesis and characterization of mono sized CuO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 81, p. 169–172, 2012.

SELMANI, A.; KOVAČEVIĆ, D.; BOHINC, K. Nanoparticles: From synthesis to applications and beyond. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 303, p. 1–12, 2022.

SEQUINEL, R.; ARRÚA, M. E. P.; COSTA, W. Um levantamento das concentrações dos íons NO_3^- , PO_4^{3-} , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes nas águas do rio verde e sua correlação com as atividades humanas existentes na área. **Publicatio UEPG - Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 17, n. 1, p. 29–37, 2011.

SHI, Y. et al. Simultaneous separation of Fe & Al and extraction of Fe from waste coal fly ash: Altering the charge sequence of ions by electrolysis. **Waste Management**, v. 137, p. 50–60, 2022.

SINGH, M. et al. Synthesis, optimization and characterization of zinc oxide nanoparticles prepared by sol-gel technique. **Materials Today: Proceedings**, v. 48, p. 690–692, 2021.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SUN, X. et al. Colorimetric and fluorimetric dual mode detection of Fe^{2+} in aqueous solution based on a carbon dots/phenanthroline system. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 5075–5083, 2020.

TAMILVANAN, A. et al. Parameter optimization of copper nanoparticle synthesis by electrodeposition process using RSM and CS. **Materials Today: Proceedings**, v. 45, p. 751–756, 2021.

TRAN, K. T. M.; NGUYEN, T. D. Lithography-based methods to manufacture biomaterials at small scales. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 2, n. 1, p. 1–14, 2017.

VALADARES, E. DE C. Introdução aos microscópios eletrônicos de varredura e tunelamento. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 14, n. 2, p. 63–71, 1992.

VICENTE, W. C. et al. Determinação de ferro total em suplementos alimentares por espectrometria de absorção molecular. **MEPEC**, v. 1, p. 59–63, 2018.

VINAY, S. P. et al. Hydrothermal synthesis of gold nanoparticles using spider cobweb as novel biomaterial: Application to photocatalytic. **Chemical Physics Letters**, v. 748, p. 1–23, 2020.

WARIS, A. et al. A comprehensive review of green synthesis of copper oxide nanoparticles and their diverse biomedical applications. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 123, p. 1–13, 2021.

WU, H. et al. Comprehensive evaluation on a prospective precipitation-flotation process for metal-ions removal from wastewater simulants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 371, p. 592–602, 2019.

YADAV, T. P.; YADAV, R. M.; SINGH, D. P. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 3, p. 22–48, 2012.

ZAHRA, R. et al. Effect of secondary phases on the thermoelectric properties of Zn_2GeO_4 nano-crystals grown by thermal evaporation on Au coated Si substrate. **Physica B: Condensed Matter**, v. 564, p. 143–146, 2019.