



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

NAYALLY RAYANY SOARES MARQUES

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES NANOPARTICULADOS PARA
QUÍMICA ORGÂNICA**

Recife

2022

NAYALLY RAYANY SOARES MARQUES

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES NANOPARTICULADOS PARA
QUÍMICA ORGÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Maria Goreti Carvalho Pereira

Coorientador (a): Prof^a. Dr^a. Giovannia Araújo de Lima Pereira

Recife

2022

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Marques, Nayally Rayany Soares.

Desenvolvimento de catalisadores nanoparticulados para Química Orgânica / Nayally Rayany Soares Marques. - Recife, 2022.
89f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022.

Orientação: Maria Goreti Carvalho Pereira.

Coorientação: Giovannia Araújo de Lima Pereira Recife.

Inclui referências e anexo.

1. Corantes orgânicos; 2. Nanocatálise; 3. Degradação; 4. Nanopartículas de prata. I. Pereira, Maria Goreti Carvalho. II. Pereira, Giovannia Araújo de Lima. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

NAYALLY RAYANY SOARES MARQUES

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES NANOPARTICULADOS PARA
QUÍMICA ORGÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de mestre em Química.

Aprovada em: 29/07/2022

BANCA EXAMINADORA

Maria Goreti Carvalho Pereira

Prof. Maria Goreti Carvalho Pereira (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco



Documento assinado digitalmente

gov.br

FERNANDO HALLWASS

Data: 29/07/2022 18:03:01-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Fernando Hallwass
Universidade Federal de Pernambuco

C. Borges

Prof. Christiane Philippini Ferreira Borges
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Dedico este trabalho ao meu bisavô, João Antônio (*in memoriam*). Que sempre será o meu alicerce e uma das minhas maiores inspirações de vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer as duas mulheres mais importantes da minha vida, minha mãe Maria Verônica e minha bisavó Helena Maria, por serem o meu porto seguro e minha fortaleza. Sempre serei imensamente grata por todo amor e carinho que me proporcionam, tudo que sou e conquistei devo a vocês.

Ao meu pai Marcelo Luiz e demais familiares por todo apoio e incentivo necessário. A minha pequena afilhada Aylla Beatriz, que tem o dom de tornar minha vida mais leve.

Ao meu companheiro de vida Robson Filho, por estar ao meu lado fazendo o que for preciso para me ver feliz. É você quem nunca me faz duvidar da minha capacidade e me inspira a ser melhor todos os dias, sou extremamente grata por ter você em minha vida.

Agradeço ao meu orientador de graduação e amigo Ricardo Guimarães, por todo apoio e incentivo, sua ajuda foi essencial para o início dessa trajetória.

Às minhas orientadoras Goreti Pereira e Giovannia Pereira, por toda contribuição, apoio, respeito e conhecimento que me proporcionaram. De maneira carinhosa a Professora Goreti Pereira por me acolher e tranquilizar nos momentos de nervoso e principalmente, por toda paciência durante essa jornada. Sou muito grata por sua ajuda e orientação.

Ao grupo LINCC pela contribuição e estrutura necessária para realização deste trabalho, em especial a minha dupla dinâmica Max Taylo, que dividiu comigo as dores de cabeça desde o início.

Ao Departamento de Química Fundamental da UFPE pela estrutura fornecida, aos professores, técnicos e servidores. A Central Analítica do DQF (UFPE) e Central Analítica do Departamento de Ciências Farmacêuticas (DCFar) pelas contribuições a este trabalho.

Agradeço a FACEPE e CNPq pelo apoio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Minha gratidão a todos que fizeram parte desse ciclo!

RESUMO

Com a globalização e expansão industrial, os impactos ambientais são notáveis e amplamente conhecidos em diversas esferas, como no meio aquático. Uma das formas mais comuns de contaminação de efluentes, é através do manejo e despejo inadequado de corantes na indústria cosmética, farmacêutica e têxtil, sendo essa última a maior contribuinte para essa problemática. Esses corantes são substâncias orgânicas que em sua maioria, apresentam o grupo azo em sua estrutura (-N=N-) que têm potencial cancerígeno, mutagênico e genotóxico. Por esse motivo é de interesse o estudo de métodos que contribuam na degradação dessas espécies em meio aquoso para o tratamento de ambientes aquáticos poluídos, dessa forma, metodologias de catálise nessa degradação são vistas positivamente. Dessa forma, se tem destacado o uso de nanopartículas, especificamente de prata (AgNP), para a nanocatálise de corantes orgânicos. Nesse trabalho as AgNPs foram sintetizadas em sua forma esférica com diferentes estabilizantes, que foram os ácidos tânico (AT) e ascórbico (AA), polivinilálcool (PVA), polivinilpirrolidona (PVP), *N*-isopropilacrilamida (IPA) e citrato de sódio (Cit). Além disso, foram caracterizadas via UV-Vis, TEM, potencial zeta, DLS e a concentração real obtida através do ICP-OES. Posteriormente foram aplicadas na degradação dos corantes alaranjado de metila (MO), vermelho congo (CR), remazol preto B (BR) e remazol vermelho RB (RR), com a catálise avaliada via UV-Vis em um tempo máximo de até 40 min. Houve sucesso na síntese e caracterização de nanopartículas esféricas e todas se mostraram eficientes nanocatalisadores, obtendo rendimentos de degradação acima de 80% em uma média de 30 minutos. Dentre essas, as AgNPs estabilizadas com PVP, em especial se destacaram na grande maioria dos processos de degradação, apresentando os melhores rendimentos. A cinética de degradação para essas reações também foi estudada com a finalidade melhor o desempenho dos nanocatalisadores, foram obtidos nesse processo valores expressivos para constante de velocidade. O estudo da degradação através da fotocatalise também foi realizado, no entanto, não apresentou resultados satisfatório. A síntese de AgNPs sem o uso do NaBH₄ também foi avaliada na presença dos estabilizantes AT e AA, entretanto, os rendimentos dessas reações foram inferiores a 50%, necessitando de mais estudos. Em suma, o trabalho mostrou o potencial das AgNPs para a degradação de corantes industriais, nomeadamente corantes remazol muito pouco estudados na literatura, e abre espaço para novas possibilidades de tratamentos eficientes de águas residuais.

Palavras-chave: corantes orgânicos; nanocatálise; degradação; nanopartículas de prata

ABSTRACT

With globalization and industrial expansion, environmental impacts are remarkable and widely known in various spheres, such as in the aquatic environment. One of the most common forms of effluent contamination is through improper handling and disposal of dyes in the cosmetic, pharmaceutical, and textile industries, the latter being the biggest contributor to this problem. These dyes are organic substances that, for the most part, have the azo group in their structure (-N=N-), and having carcinogenic, mutagenic, and genotoxic potential. For this reason, it is of interest to study methods that contribute to the degradation of these species in water for the treatment of polluted aquatic environments, in this way, catalysis methodologies in this degradation are seen positively. Thus, the use of nanoparticles, specifically silver (AgNP), for the nanocatalysis of organic dyes has been highlighted. In this work, AgNPs were synthesized in their spherical form with different stabilizers, which were tannic (AT) and ascorbic (AA) acids, polyvinylalcohol (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP), *N*-isopropylacrylamide (IPA) and sodium citrate (Cit). In addition, they were characterized via UV-Vis, TEM, zeta potential, DLS and the Ag actual concentration obtained through ICP-OES. Subsequently, they were applied in the degradation of the methyl orange (MO), Congo red (CR), black remazol B (BR) and red remazol RB (RR) dyes, with the catalysis evaluated via UV-Vis in a maximum time of up to 40 min. There was success in the synthesis and characterization of spherical nanoparticles and all proved to be efficient nanocatalysts, obtaining degradation yields above 80% in an average of 30 minutes. Among these, the AgNPs stabilized with PVP, in particular, stood out in the vast majority of the degradation processes, presenting the best yields. The degradation kinetics for these reactions was also studied in order to improve the performance of the nanocatalysts, expressive values for speed constant were obtained in this process. The study of degradation through photocatalysis was also carried out, however, it did not show satisfactory results. The synthesis of AgNPs without the use of NaBH₄ was also evaluated in the presence of AT and AA stabilizers, however, the yields of these reactions were less than 50%, requiring further studies. In short, the work showed the potential of AgNPs for the degradation of industrial dyes, namely remazole dyes that are little studied in the literature, and opens up space for new possibilities for efficient wastewater treatments.

Keywords: organic dyes; nanocatalysis; degradation; silver nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem do Negro-de-fumo (Carbon black).....	21
Figura 2 - Estrutura molecular da malveína.....	22
Figura 3 - Estrutura molecular do corante Alaranjado de Metila	29
Figura 4 - Espectro UV-Vis do corante Alaranjado de Metila 0,32 mM diluído em água.....	29
Figura 5 - Estrutura molecular do corante Vermelho Congo.....	30
Figura 6 - Espectro UV-Vis do corante Vermelho Congo 0,32 mM diluído em água	30
Figura 7 - Espectro UV-Vis do corante Remazol Black B 0,32 mM diluído em água.....	31
Figura 8 - Estrutura molecular do corante Remazol Black B	31
Figura 9 - Espectro UV-Vis do corante Remazol Red RB 0,32 mM diluído em água.....	32
Figura 10 - Estrutura molecular do corante Remazol Red RB	32
Figura 11 - Representação esquemática do mecanismo da fotocatalise e da fotoeletrocatalise baseada em TiO ₂	37
Figura 12 - Relação entre tamanho, área superficial e disponibilidade de átomos para interação em um nanomaterial.....	40
Figura 13 - Representação da definição e classificação dimensional de nanomateriais.....	41
Figura 14 - Exemplos de formas geométricas das nanopartículas: esférica (a), cúbica	41
Figura 15 - Diferentes abordagens para síntese de nanomateriais.....	42
Figura 16 - Espectro de absorção característico de AgNPs esféricas.	43
Figura 17 - Mecanismo da reação de degradação do corante CR catalisada por AgNP.....	46
Figura 18 - (a) Espectros UV-Vis e (b) gráfico da cinética de degradação do alaranjado de metila; (c) espectros UV-Vis e (d) gráfico de declínio de absorbância e degradação percentual versus tempo para a degradação do vermelho congo; (e) espectros UV-Vis e (f) gráfico da cinética de degradação remazol preto	47
Figura 19 - Produtos de degradação do corante (a) vermelho congo, (a) alaranjado de metila.	48
Figura 20 - Cubeta de quartzo preenchida com o corante remazol preto, água, NaBH ₄ e AgNP-PVP	55
Figura 21 - <i>Sistemas para fotocatalise das AgNPs</i> : Câmara com lâmpada de espectro solar (a), Béquer com LEDs azuis (b), LEDs azuis (c).....	55
Figura 22 - Espectro de absorção para as AgNPs sintetizadas com diferentes estabilizantes	56
Figura 23 – Micrografias TEM das AgNPs em diferentes escalas: AgNP-AT (a), AgNP-AA (b), AgNP-Cit (c), AgNP-IPA (d), AgNP-PVP (e), AgNP-PVA (f)	57
Figura 24 - Espectro de absorção para as AgNPs estabilizadas por AT e AA	60
Figura 25 - Micrografias das AgNPs em diferentes escalas: AgNP-AT2 (a), AgNP-AA2 (b)	61
Figura 26 - Espectro de absorção do alaranjado de metila diluído em água	62
Figura 27 - Espectro de degradação do alaranjado de metila: AgNP-AA (a), AgNP-AT (b), AgNP-PVA (c), AgNP-PVP (d), AgNP-Cit (e), AgNP-IPA (f)	63
Figura 28 - Espectro de absorção da AgNP-AA diluída em água	64
Figura 29 - Degradação do corante alaranjado de metila catalisada por AgNP-AT: 0 min. (a), 15 min. (b).....	64
Figura 30 - Espectro de absorção do vermelho congo diluído em água	65

Figura 31 - Espectro de degradação do vermelho congo: AgNP-AA (a), AgNP-AT (b), AgNP-PVA (c), AgNP-PVP (d), AgNP-Cit (e), AgNP-IPA (f)	66
Figura 32 - Degradação do corante vermelho congo catalisada por AgNP-AA: 0 min. (a), 25 min. (b).....	66
Figura 33 - Espectro de absorção do remazol preto diluído em água.....	67
Figura 34 - Espectro de degradação do remazol preto: AgNP-AA (a), AgNP-AT (b), AgNP-PVA (c), AgNP-PVP (d), AgNP-Cit (e), AgNP-IPA (f)	68
Figura 35 - Degradação do corante Remazol Preto catalisada por AgNP-PVP: 0 min. (a), 25 min. (b).....	69
Figura 36 - Espectro de absorção do remazol vermelho diluído em água	69
Figura 37 - Espectro de degradação do remazol vermelho: AgNP-AA (a), AgNP-AT (b), AgNP-PVA (c), AgNP-PVP (d), AgNP-Cit (e), AgNP-IPA (f)	70
Figura 38 - Degradação do corante remazol vermelho catalisada por AgNP-PVA: 0 min. (a), 25 min. (b).....	70
Figura 39 - Gráfico da cinética de pseudo primeira-ordem do $\ln([A]/[A_0])$ vs t: degradação do MO com AgNP-AT (a), CR com AgNP-PVP (b), BR por AgNP-AA (c), RR por AgNP-IPA (d).....	72
Figura 40 - Fotocatálise do corante alaranjado de metila em 0 min (a) e após 20 min (b).....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos corantes de acordo com sua estrutura química.	23
Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados (POAs) citados no texto.....	38
Tabela 3 - Condições específicas de cada estabilizante	51
Tabela 4 - Volume de água e AgNPs utilizados para a degradação dos corantes.....	54
Tabela 5 - Comprimento de onda e absorbância para cada agente estabilizante	57
Tabela 6 - Diâmetro médio das nanopartículas estimado por TEM e desvio padrão	58
Tabela 7 - Dados do Potencial Zeta, DLS, ICP, rendimento e concentração de AgNPs	59
Tabela 8 - Comprimento de onda, absorbância para cada agente estabilizante (AT2 e AA2), diâmetro médio das nanopartículas estimado por TEM, ICP e rendimento da síntese.....	60
Tabela 9 – Tabela de resultados obtidos no processo de degradação	73

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Ácido ascórbico
ABES	Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental
AgNP	Nanopartícula de prata
AgNP-AA	Nanopartícula de prata estabilizada com ácido ascórbico
AgNP-AT	Nanopartícula de prata estabilizada com Ácido Tânico
AgNP-AA2	Nanopartícula de prata estabilizada com Ácido Ascórbico sem borohidreto de sódio
AgNP-AT2	Nanopartícula de prata estabilizada com Ácido Tânico sem borohidreto de sódio
AgNP-Cit	Nanopartícula de prata estabilizada com Citrato de Sódio
AgNP-IPA	Nanopartícula de prata estabilizada com <i>N</i> -Isopropilacrilamida
AgNP-PVA	Nanopartícula de prata estabilizada com Álcool polivinílico
AgNP-PVP	Nanopartícula de prata estabilizada com Polivinilpirrolidona
AT	Ácido tânico
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
BASF	Badische Anilin - & Soda - Fabrik A G
C.I	Índice de corantes
CIT	Citrato de sódio
DLS	Espalhamento de luz dinâmico (do inglês <i>dynamic light scattering</i>)
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i>

ETAD *The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures*

FC Fotocatálise

FEC Fotoeletrocatalise

ICP-OES Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

IPA *N*-isopropilacrilamida

TEM Microscopia Eletrônica de Transmissão

NP Nanopartícula

OMS Organização Mundial da Saúde

POAs Processos Oxidativos Avançados

PVA Álcool polivinílico

PVP Polivinilpirrolidona

UV-Vis Ultravioleta visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1 Corantes.....	21
3.1.1 Origens e definição.....	21
3.1.2 Classificação dos corantes	23
3.1.5 Corante Alaranjado de Metila.....	29
3.1.6 Corante Vermelho Congo.....	30
3.1.3 Corante Remazol Preto B 133%	31
3.1.4 Corante Remazol Red RB 133%	32
3.2 Impactos ambientais causados pelos corantes	33
3.3 Degradação de corantes.....	35
3.3.1 Sistema UV - peróxido de hidrogênio	35
3.3.2 Ozonização	36
3.3.3 Fotocatálise heterogênea - fotoeletrocatalise.....	36
3.3.4 Fenton e foto-fenton	37
3.3.5 Vantagens e desvantagens dos métodos citados.....	38
3.4 Um breve resumo sobre nanomateriais e nanopartículas	39
3.4.1 Nanomateriais.....	39
3.4.2 Nanopartículas de Ag	41
3.4.3 Nanocatálise.....	44
3.4.4. Degradação de corantes Azo usando nanocatálise	46
4. METODOLOGIA	50
4.1 Reagentes	50
4.2 Síntese de nanopartículas de Ag:	50
4.3 Síntese de nanopartículas de Ag sem utilização de NaBH ₄	52
4.3.1 Síntese de AgNP estabilizada e reduzida pelo ácido tânico	52
4.3.2 Síntese de AgNP estabilizada e reduzida pelo ácido ascórbico.....	52
4.4 Caracterização das AgNPs	53
4.5 Determinação das concentrações das AgNPs.....	53
4.6 Degradação dos corantes	53

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Síntese e caracterização das nanopartículas	56
5.1.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de Ag sem utilização de NaBH ₄	59
5.2 Degradação catalítica de corantes orgânicos.....	61
5.2.1 Degradação catalítica do Alaranjado de Metila.....	61
5.2.2 Degradação catalítica do Vermelho Congo	64
5.2.3 Degradação catalítica do Remazol Preto	67
5.2.4 Degradação catalítica do Remazol Vermelho	69
5.2.5 Cinética de degradação dos corantes	71
5.2.6 Considerações gerais sobre os nanocatalisadores.....	72
5.3 Fotocatálise de corantes orgânicos	76
6. CONCLUSÃO	77
7. PERSPECTIVAS	78
8. REFERÊNCIAS.....	79
ANEXO A - GRÁFICOS DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO Ln([A]/[A ₀]) vs t.....	87

1. INTRODUÇÃO

A alta demanda industrial em tempos globalizados gera consumos exacerbados e altos resíduos de materiais que, conseqüentemente, impactam o meio ambiente em diferentes esferas. Um dos ambientes mais afetados são os diferentes sistemas aquáticos que abrigam uma imensidão de espécies animais e vegetais, prejudicando ações cruciais para manutenção da vida marinha, por exemplo. Nesse contexto, o descarte de corantes é um alvo em potencial para estudos de desenvolvimento de estratégias para tratamento de ambientes contaminados, levando em conta o alto índice de rejeitos gerados pelos polos têxteis e outros que utilizam corantes industriais. De acordo com Arslan *et al.* (1999), anualmente cerca de 700 mil toneladas de um grupo de 10 mil tipos de corantes são produzidos, onde até 10% desse montante é descartado em ambientes aquáticos. De 1999 para cá, essa quantia vem se acumulando e certamente está crescendo. Com base no relatório anual de 2019 da Organização Mundial da Saúde (OMS) (NWANYA *et al.*, 2019), estima-se que 844 milhões de pessoas no mundo não têm acesso a água potável tratada e subentende-se que nessa água imprópria, contém contaminantes como os corantes citados.

Nesta gama de aplicações, obviamente que o tratamento é inadequado ou muitas vezes nem ocorre, permitindo assim que rejeitos contaminados sejam disseminados pelos rios e mares, atingindo todos os seres que estarão diretamente ou indiretamente envolvidos. Exemplo disso, a intensa coloração desses efluentes pode gerar o bloqueio de raios solares que penetram essas águas, afetando processos como a fotossíntese de plantas marinhas, solubilidade dos gases, danos nas guelras e brânquias de seres aquáticos, além de perturbar locais de refúgio e desova (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Vale ressaltar que essa problemática não é apenas oriunda da atividade da indústria têxtil, haja vista que a implementação de corantes é muito mais ampla e comercialmente necessária para diversos setores, como na produção de cosméticos, fármacos, papéis, etc. Entretanto, o setor têxtil se destaca pelo alto consumo de água, gerando cerca de 50 a 100 litros de água contaminada por produto finalizado em escala industrial (SILVA, 2009). Os corantes aplicados nesse setor integram uma das maiores problemáticas na poluição ambiental, devido à alta complexidade e variedade de substâncias aplicadas em seus processos (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008).

Como já citado anteriormente, os corantes são amplamente difundidos e necessários na vida humana. Essa demanda não é apenas dos tempos atuais, ela está intrínseca aos costumes

de diferentes gerações e civilizações na história da humanidade. Há relatos de tingimentos nos anos 2000 a.C. pelos fenícios. Demais relatos citam o uso do índigo, corante extraído de uma planta nativa da Ásia (*Indigofera Tinctoria*) ou a extração da alizarina, proveniente de raízes da garança (ZANONI; YAMANAKA, 2016). No âmbito dos corantes sintéticos, muitos trabalhos foram desenvolvidos e tiveram resultados que não receberam a atenção devida, como o caso de P. Woulfe que no ano de 1771 tratou o índigo com ácido nítrico e obteve ácido pícrico, que era empregado em tingimento de seda na coloração amarela (ZOLLINGER, 1991). Em 1856, William Henry Perkin se debruçava sobre os estudos para obtenção da quinina, acreditando que seria possível obtê-la por meio da oxidação da anilina e toluidina. Não houve sucesso nesse estudo, porém Perkin obteve uma solução e percebeu uma intensa coloração púrpura com metanol. Ao tingir a seda com essa solução, obtinha uma cor viva, que resistia a lavagem e exposição da luz solar por semanas. Logo esse composto foi patenteado no ano de 1857, chamado de “mauveína”, logo passou a ser também comercializado e é o primeiro sintético que se tem registro oficial (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Segundo a *The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures* - Etad, corantes são substâncias orgânicas coloridas ou fluorescentes que colorem os substratos nos quais são aplicados por absorção seletiva da luz (COLOUR INDEX, 2015). Hanafi e Sapawe (2020) também definem corantes como substâncias capazes de colorir o substrato através de uma afinidade química. Segundo Silva (2009), especificamente os corantes têxteis se infiltram nas fibras do tecido, onde pode ou não haver reações entre os envolvidos durante o tingimento. Todavia, como já explicitado, essas espécies capazes de colorir outros materiais contribuem para formação de rejeitos os quais precisam ser conhecidos, definidos, estudados e tratados. Para isso, se faz necessário a definição de métodos de tratamento de resíduos desses corantes.

É de suma importância entender a fundo os corantes estudados, suas subdivisões e comportamento com os substratos e com a água, onde ocorre boa parte dos descartes indevidos. Também se faz necessário entender a estrutura química dos corantes para compreender melhor suas características, pois uma das formas de classificá-los é com base em sua estrutura. Em contrapartida também é possível catalogá-los como diretos, ácidos, básicos, dispersos, e reativos, sendo estas últimas definidas pela fixação do corante (HANAFI; SAPAWE, 2020).

No que diz respeito aos grupos funcionais presentes nas estruturas dos corantes, são predominantemente encontrados os grupos azo (-N=N-) onde 65% deles são desse tipo (ZANONI; YAMANAKA; BENKHAYA, 2016, 2020). São cancerígenos, mutagênicos e genotóxicos, mesmo assim representam cerca de 50% dos corantes utilizados na indústria têxtil

(SILVA, 2009), além de provocar efeitos adversos no carbono orgânico total, demanda química e bioquímica de oxigênio (ZANONI; YAMANAKA, BENKHAYA, 2016, 2020). Devido a essa grande notoriedade e aplicação, se tornam a classe de compostos mais importantes a serem estudadas.

Devido aos problemas ressaltados aqui, como a alta toxicidade e potencial cancerígeno, disseminado em ambientes da fauna e flora, é de suma importância conhecer e definir estratégias de tratamento e eliminação dessas espécies indesejadas em meio aquoso. Para isso, é interessante avaliar métodos de degradação de corantes a fim de protocolar procedimentos reprodutíveis no tratamento de rejeitos e de águas contaminadas, favorecendo assim a esfera ambiental diretamente atingida nesse contexto.

A definição de um método adequado para tratamento de efluentes deve considerar fatores como: características iniciais do efluente, qualidade do mesmo após o tratamento, custos envolvidos e disponibilidade de área e de tecnologia. Para isso, o conhecimento mais profundo do material descartado deveria ser feito muito antes dele se tornar rejeito, embora isso nem sempre aconteça devido a pressa pelo atendimento da demanda dos pólos industriais e tendências comerciais (ZANONI; YAMANAKA, 2016; BENKHAYA, 2020).

A clivagem do grupo azo presente na maioria dos corantes descartados promove a perda de coloração do mesmo, porém outras mudanças nesse grupamento podem formar outras espécies indesejadas e com potencial cancerígeno (GUARATINI; ZANONI, 2000). Dessa forma, é necessário reconhecer que esse tratamento desses efluentes não é uma tarefa fácil e trivial, demandando estudos e testes rigorosos a fim de elencar caminhos alternativos e seguros para manejo desses rejeitos. Diversas técnicas primárias, secundárias e terciárias têm sido desenvolvidas para tratamento das águas contaminadas, destacam-se a floculação, sedimentação, osmose reversa, eletrodialise, entre outras. Entretanto, essas estratégias não se mostram eficazes na remoção de todos os tipos de contaminantes, sejam corantes ou outros agentes químicos usados em escala industrial (GHALY *et al.*, 2014).

Métodos descritos com mais sucesso na literatura são baseados na formação de radicais de hidroxila altamente oxidantes, como os processos oxidativos avançados (POAs), UV/H₂O₂, fotocatalise heterogênea/fotoeletrocatalise (TiO₂/UV), ozônio, fenton e foto-fenton (Fe²⁺/H₂O₂). Pela capacidade oxidativa dos radicais hidroxila, esses processos possuem a capacidade de degradar compostos orgânicos e formar resíduos menos tóxicos ou até uma mineralização completa após o procedimento (GHALY *et al.*, 2014). Entretanto, quando se fala de tratar grandes quantidades de rejeitos, esses métodos bem descritos na literatura ainda são principiantes nesses casos.

Através da demanda de tratamentos mais eficazes para essas águas residuais, a utilização de catalisadores para degradação tem se destacado. Em especial, catalisadores na escala nanométrica (1-100 nm), que possuem propriedades únicas quando comparados com a escala macroscópica (LEE *et al.*, 2020). Os processos envolvendo nanocatálise estão em conformidade com as vertentes em crescimento da química verde em prol de sínteses mais sustentáveis, trazendo benefícios como a redução ou eliminação do uso de solventes orgânicos, barateando o processo e assegurando ainda mais o operador (CUENYA, 2010). Por promover a degradação desses corantes, a técnica baseada na nanocatálise vem ganhando espaço e está cada vez mais aplicada, eliminando por exemplo a problemática dos corantes sintéticos como rejeito.

Ainda no âmbito da nanocatálise, os catalisadores baseados em metais, principalmente de prata, que segundo Hanafi e Sapawe (2020) destacam-se pelo seu baixo custo e sua gama de aplicações variadas na nanotecnologia, a sua seletividade e reatividade lhe conferem um caráter único e interessante que motivaram a escolhê-las como foco neste trabalho.

Com base na problemática como motivação em trazer alternativas reprodutíveis, acessíveis, seguras e diretas para tratamentos de águas residuais, o objetivo principal deste trabalho é realizar a degradação dos corantes sintéticos como o Vermelho Congo, Remazol Preto B, Remazol Vermelho RB e Alaranjado de metila pela nanocatálise fazendo uso de nanopartículas de prata (AgNPs). Essas nanopartículas são estabilizadas com compostos orgânicos como ácido ascórbico, ácido tânico, n-isopropilacrilamida, álcool polivinílico (PVA), polivinilpirrolidona (PVP) e o citrato de sódio.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Promover a degradação catalítica de corantes orgânicos como o Alaranjado de metila, Vermelho Congo, Remazol Preto B e Remazol Vermelho RB, através de nanopartículas de prata (AgNPs).

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar AgNPs com diferentes estabilizantes;
- Sintetizar nanopartículas de prata utilizando diferentes agentes redutores menos tóxicos que o NaBH_4 para o meio ambiente (ácido tânico e ácido ascórbico, por exemplo);
- Realizar as caracterizações das AgNPs via espectroscopia de absorção UV-Vis, potencial zeta, espalhamento dinâmico de luz, microscopia eletrônica de transmissão e plasma por acoplamento indutivo;
- Avaliar a eficiência das AgNPs na degradação dos corantes sintéticos;
- Analisar a influência dos diferentes estabilizantes utilizados na degradação de corantes orgânicos;
- Observar a influência da luz na nanocatálise para as AgNPs na degradação dos corantes utilizados;
- Definir a constante de velocidade para as AgNP, tendo o objetivo de diminuir o tempo total da degradação.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Corantes

3.1.1 Origens e definição

Antigamente os corantes eram extraídos de fontes naturais como flores, frutos, sementes, cascas, raízes e também de animais como moluscos e insetos. Estas extrações em animais envolviam diversos procedimentos, por exemplo: destilação, fermentação, decantação, precipitação, entre outros (SOUZA, 2012). Há registros na história que caçadores do período glacial pintavam as paredes das cavernas (com fuligem e ocre) criando obras que existem até hoje. O primeiro corante citado por ser usado pela humanidade foi o Negro-de-fumo (*Carbon black*) (Figura 1), produto da queima parcial do carvão e alcatrão de carvão. Existem comentários sobre o uso de corantes naturais também por egípcios, tanto em pigmentos de palácios como também maquiagens. Usar aqueles pigmentos era referente a pessoas da nobreza, exemplo disso é o índigo natural, extraído da planta *Isatis tinctoria*, de coloração azulada (SILVA, 2009).

Figura 1 - Imagem do Negro-de-fumo (Carbon black)



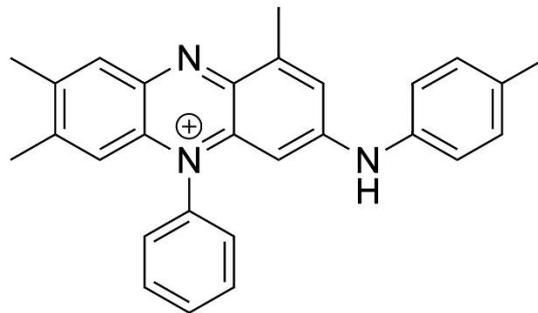
Fonte: ICBA (2016)

Ainda de acordo com Silva (2009), muitos corantes contemporâneos a estes citados ainda são usados atualmente e em larga escala. O próprio índigo é um exemplo disso, assim como a alizarina, extraída de uma planta européia (*madder*) e a henna, aplicada na indústria de cosméticos.

A descoberta do primeiro corante sintético foi um marco na história da indústria têxtil e química. Ela ocorreu em 1856 acidentalmente através do químico inglês William Henry Perkin,

que tinha na época apenas 18 anos de idade. Perkin tentava sintetizar artificialmente a estrutura da quinona (alcalóide antimalárico). De início ele tentou realizar a dimerização oxidativa da Aliltoluidina com Dicromato de potássio, no entanto essa reação não era viável. Então ele tentou sintetizar de outra forma, utilizando a oxidação do Sulfato de Anilina, mas obteve um precipitado escuro e com um odor pouco agradável. Ao lavar com água e álcool etílico percebeu a presença uma solução de coloração roxa que foi chamada e conhecida como malva ou mauveína (Figura 2). Uma curiosidade sobre o fato é que pouco tempo depois a malveína foi chamada “violetas da imperatriz”, pois a corte de Napoleão III tornou o corante ainda mais conhecido por causa da seda que era tingida (SOUZA, 2012).

Figura 2 - Estrutura molecular da malveína



Fonte: Própria autora (2022)

No século XIX, especificamente no ano de 1865, Friedrich Engelhorn criou a BASF (Badische Anilin - & Soda - Fabrik A G) no intuito de produzir derivados de alcatrão de hulha. Nos anos finais do século 19 já haviam mais de 90 corantes aplicados na indústria alimentícia, porém, com o desenvolvimento de pesquisas muitos desses corantes se mostraram tóxicos e prejudiciais à saúde principalmente de recém-nascidos (SOUZA, 2012).

Em definição, corantes são substâncias orgânicas que podem ser obtidas a partir de fontes naturais ou de maneira sintética, eles possuem como principal finalidade colorir. Essas substâncias podem ser diretamente aplicadas a um substrato (tecido, couro, papel, cabelo, entre outros) por um meio líquido. Os corantes precisam apresentar uma parcial ou total solubilidade com o meio no qual está interagindo, e também deve possuir afinidade com o substrato ao qual será adicionado (ZANONI; YAMANAKA, BENKHAYA, 2016, 2020).

De acordo com a *The Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures* - Etad (organização internacional que foi fundada em 1974), os corantes são substâncias orgânicas coloridas ou fluorescentes, que são responsáveis pela coloração de um substrato através da absorção seletiva da luz. São solúveis em água e podem

passar por um processo de aplicação no qual qualquer estrutura cristalina é temporariamente destruída (COLOUR INDEX, 2015). Hanafi e Sapawe (2020) definem como “substância colorida que possui afinidade com o substrato ao qual está sendo aplicado”. Ainda segundo os autores, eles costumam ser adicionados a soluções aquosas e se mostram de forma colorida pois absorvem determinado comprimento de onda da luz.

De acordo com Silva (2009), corantes têxteis são impregnados nas fibras do tecido, podendo reagir ou não com elas durante o processo de pigmentação. Dessa forma, o corante é uma substância colorida que deve necessariamente ter afinidade com o substrato no qual será introduzido e geralmente o mesmo é preparado em solução aquosa. Existem componentes têxteis que controlam a fixação da molécula do corante ao material e esses componentes integram a base dos critérios de divisão de corantes em categorias específicas que serão citadas a seguir.

3.1.2 Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou pela forma que se fixam na fibra. Diante disso, a Tabela 1 a seguir classifica os corantes relacionando sua estrutura química, baseado na obra de Zanoni e Yamanaka (2016).

Tabela 1 - Classificação dos corantes de acordo com sua estrutura química.

Classificação	Características
Azo	<ul style="list-style-type: none"> • A classe mais importante dos corantes sintéticos, existem mais de 3 mil corantes azo para uso e, representam mais de 65% dos corantes; • Possuem o grupo $-N=N-$ como cromóforo, ligado principalmente ao anel benzeno e naftaleno, podendo estar ligados também a heterocíclicos aromáticos ou grupos alifáticos; • Devido à sua grande toxicidade a sua utilização é evitada.
Antraquinona	<ul style="list-style-type: none"> • Segunda classe de corantes mais importante e mais antiga empregada no setor têxtil; • São corantes naturais, no entanto em 1901 passaram a ser sintetizados; • São em grande maioria solúveis em água, porém alguns são insolúveis e empregados como pigmentos; • Algumas vantagens se referem ao brilho, estabilidade e resistência à luz. Mas, são considerados caros e com baixa eficiência no tingimento.

Classificação	Características
Metalizados	<ul style="list-style-type: none"> • Apresentam-se na forma de complexos metálicos; • A metalização de corantes ocorreu com o uso de mordentes no tingimento com corantes; • São muito utilizados em processos de tingimento, pois tendem a melhorar as propriedades que possuem relação a resistência a lavagens e a exposição à luz; • Podem ser formados no processo de quelação de metais com os cromóforos. No entanto, isso acarreta na perda do brilho e na formação de efluentes mais tóxicos.
Indigoide	<ul style="list-style-type: none"> • São uma das mais antigas classes de corantes conhecidas; • Em sua estrutura observa-se dois grupos doadores de elétrons (NH) e dois grupos receptores de elétrons (C=O), ligados a um anel benzênico, responsável pela cor forte e propriedades redox desses corantes; • Possuem baixa solubilidade em meio aquoso, sendo conhecidos como corantes vat; • Para que o tingimento possa acontecer é necessário a transformação na sua forma solúvel (forma leuco), por uma reação de redução com ditionito de sódio, acarretando na mudança de cor para o amarelo; • Ao final do processo de tingimento e exposição ao ar, ocorre uma oxidação e a cor original retoma e fixa na fibra.
Ftalocianinas	<ul style="list-style-type: none"> • Formam complexos com diversos metais e semimetais (como B, Si, Ge, As) e não metais (como P). A complexação de elementos (metálicos ou não) na cavidade central irá lhe apresentar diferentes tonalidades; • Compostos de coordenação macrocíclicos, altamente conjugados, constituídos por 4 anéis isoindóis; • Foram obtidas pela primeira vez por A. Von Braun e J. Tscherniak em 1907, como subproduto de uma reação; • Apresentam resistência à luz, calor e solventes, solidez da cor, estabilidade química e térmica e durabilidade; • As de cobre apresentam melhores propriedades, brilho intenso, tingimento eficiente e boa relação custo-benefício; • São solúveis em água, mas podem também existir na sua forma Vat.

Classificação	Características
<p style="text-align: center;">Metina, polimetina e polienos</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● Caracterizada pela cadeia de grupos metina (-CH=) em um sistema conjugado de duplas ligações (normalmente na configuração trans); ● Classe mais simples de corantes em relação a cor e constituição; ● A polimetina (grupos metina) possui nas suas extremidades um grupo doador e receptor de elétrons, com um número ímpar duplas ligações conjugadas, havendo a criação de cargas e estruturas de ressonância; ● Corantes polimetina derivam de estruturas básicas e são classificados pelos seus grupos doadores e receptores de elétrons (cianinas, hemicianinas, esteptocianinas e exonol); ● Eles apresentam diversas cores e algumas possuem fluorescências; ● Nos polienos as estruturas finais na cadeia metina são de grupos alifáticos ou alicíclicos, não influenciando na excitação dos elétrons e o número de cadeias metina é par; ● Os polienos mais importante são os carotenoides, com longas cadeias que absorvem radiação eletromagnética na região do visível; ● Os polienos apresentam cor brilhante e tonalidades amarela e vermelha.
<p style="text-align: center;">Di e triarilmetina e aza análogos</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● Di e triarilmetinas pertencem à classe dos corantes de polimetina e podem ser considerados como polimetinas ramificadas; ● Nas diarilmetinas as ramificações são criadas por dois anéis arila, e a terceira ramificação possui um átomo de hidrogênio. Mas se substituir esse hidrogênio por um grupo aril, forma-se o corante triarilmetina; ● Para esses corantes, são encontrados grupos auxocromos doadores de elétrons, como aminas primárias, secundárias e terciárias, grupos de hidroxilas e suas bases conjugadas; ● Os corantes dessa classe possuem absorção intensa na região do visível; ● Os corantes azina são originados quando a ligação desses anéis arila ocorre por nitrogênio aza (-N=); ● A introdução do oxigênio como heteroátomo ligando dois grupos aril, forma os corantes xanteno ou oxazina, que apresentam uma mudança de cor (azul para o vermelho) possuindo também fluorescência; ● Os tiazinas se dão pela ciclização promovida por um átomo de enxofre (corante mais famoso é a mauveína).

Classificação	Características
Nitro e nitroso	<ul style="list-style-type: none"> • Corantes contendo nitro são pequenos e fazem parte da classe mais antiga de corantes; • Possuem baixo custo, boa resistência à luz e bom rendimento no tingimento; • O baixo preço se dá pela facilidade da síntese; • Corantes dispersos que são baseados no grupo nitro são bastante empregados no tingimento de fibra de poliéster. Isso ocorre por causa do seu pequeno tamanho, podendo penetrar mais na fibra densa; • Também podem ser empregados para outros substratos como o cabelo; • O arranjo estrutural base que compõe o cromóforo é um grupo nitro na posição orto em relação a o grupo doador de elétrons; • Em relação aos corantes nitrosos se tem poucos e a estrutura do cromóforo é o grupo nitroso (-N=O) da posição orto de um grupo doador de elétrons; • O corante nitroso se apresenta como complexos metálicos derivados de <i>o</i>-nitrosophenol ou naftol.
Sulfurosos	<ul style="list-style-type: none"> • Consistem de estruturas macromoleculares de tiazol e são sintetizados pelo aquecimento de compostos aromáticos ou heterocíclicos (aminas, fenóis ou nitro compostos com enxofre ou polissulfetos de metais alcalinos); • O seu cromóforo constitui-se de uma estrutura macromolecular de benzotiazol (caso seja feito com substâncias contendo grupos amino ou metila); • São usados para tingir fibra celulósica; • São insolúveis em água e precisam ser reduzidos a sua forma leuco para aplicação ao substrato; • Importante classe por serem de baixo custo e fornecerem tonalidades escuras.

Fonte: Guaratini e Zanoni (2000)

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), em relação a maneira como o corante se fixa à fibra temos as seguintes classificações: reativos, diretos, azóicos, ácidos, vat, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores.

- **Corantes reativos:** Estes corantes apresentam um grupo mais reativo, o qual forma ligações covalentes com alguns grupos de fibras específicas, como grupos amino, hidroxila e tióis em fibras protéicas, grupos hidroxila em fibras celulósicas e até grupos amino de poliamidas. Nesse tipo de corante a reação química ocorre na substituição do grupo nucleófilo pelo grupo hidroxila da celulose. Entre os vários corantes reativos, destacam-se aqueles que possuem a função azo e antraquinona como grupos cromóforos, bem como grupos sulfatoetilsulfonila e clorotriazinila como grupos reativos.
- **Corantes diretos:** Corantes do tipo diazo, triazo ou pré-transformados em complexos metálicos são os principais membros dessa categoria. Destacam-se pela capacidade de se solubilizar em meio aquoso e pigmentar fibras de celulose por interações de Van der Waals. Essa afinidade cresce com o uso de eletrólitos e pela planaridade da molécula ou a insaturação conjugada que promove um crescimento da adsorção do corante sobre a fibra.
- **Corantes azóicos:** São coloridos e não se solubilizam em meio aquoso, por conta disso são sintetizados diretamente sobre a fibra durante o tingimento. Neste processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água chamado de agente de acoplamento (naftol), o qual apresenta grande afinidade pela celulose. Ao adicionar um sal diazônio (RN^{2+}) gera uma reação com o agente de acoplamento produzindo um corante insolúvel em água.
- **Corantes ácidos:** Esses corantes se apresentam com estruturas baseadas em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, ketonimina, xanteno, nitroso e nitro, os quais fornecem uma grande faixa de coloração e alto grau de fixação. Formam um grupo de corantes aniônicos que possuem até três grupos sulfônicos. Por serem bastante ionizáveis, se apresentam bastante solúveis em água e são essenciais na aplicação de corantes em fibras proteicas como seda e lã, além de fibras de poliamidas. No tingimento, o corante neutralizado (podendo ter cloreto, acetato, etc.) se liga à fibra por uma troca iônica com um par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras não protonadas.
- **Corantes Vat:** Também conhecidos como corantes à cuba, são corantes baseados nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Suas aplicações se dão praticamente insolúveis em água, mas durante o tingimento ocorre a redução com ditionito, em meio alcalino, gerando um composto solúvel (forma leuco). Após isso, através da oxidação pelo ar, H_2O_2 , entre outros, a forma original é restaurada sobre a fibra.

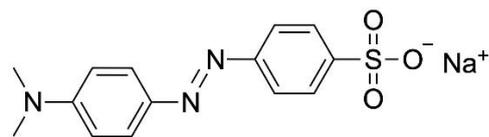
- **Corantes de enxofre:** Esses compostos têm sido utilizados majoritariamente na coloração de fibras celulósicas, fornecendo cores como preto, verde oliva, azul marinho e marrom, além de apresentarem boa fixação. Em contrapartida geram resíduos tóxicos. Se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, que são insolúveis em água. Essa aplicação ocorre após uma redução prévia em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel. Após isso, são oxidados novamente sobre a fibra pelo contato com o ar.
- **Corantes dispersivos:** Sua utilização tem se dado principalmente em tinturas de fibras sintéticas como nylon e poliéster. Integram uma classe de corantes insolúveis em água que são aplicados em fibras de celulose e fibras hidrofóbicas através de suspensão. No processo de tintura o corante é hidrolisado de forma lenta e gradativa, o corante antes insolúvel agora precipita na dispersão sobre acetato de celulose. O grau de solubilidade não deve ser grande, mas ele influencia no processo e na qualidade em que a tintura se apresenta. O processo de tingimento ocorre na presença de agentes dispersantes de cadeias longas que acabam estabilizando a suspensão do corante, deixando mais fácil o contato corante/fibra hidrofóbica.
- **Corantes pré-metalizados:** Sua aplicação está diretamente ligada na tintura de fibras proteicas e poliamidas. São marcados pela presença de grupos hidroxila ou carboxila na posição orto quando comparados ao cromóforo azo, isso permite a formação de complexos metálicos. Nestas tinturas é muito importante a capacidade de interação entre o metal e os grupos funcionais, portadores de elétrons livres assim como os presentes nas fibras protéicas. Alguns exemplos mais populares são os complexos cromo:corante (1:1) e (1:2), sendo que o uso de um metal como o cromo está associado a formação de rejeitos e ecologicamente é desfavorável.
- **Corantes branqueadores:** Esses corantes são aplicados no intuito de diminuir a tonalidade amarelada de fibras têxteis em seu estado bruto. Também chamados de branqueadores ópticos ou fluorescentes, eles apresentam grupos carboxílicos, azometino ou etilênicos junto a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e outros anéis aromáticos. Eles proporcionam fluorescência na região de 430 a 440 nm ao serem excitados por luz ultravioleta.

Os subtópicos a seguir trazem algumas informações importantes sobre os corantes orgânicos que serão utilizados neste trabalho, que serão: alaranjado de metila, vermelho congo, remazol preto B e remazol vermelho RB.

3.1.5 Corante Alaranjado de Metila

O corante Alaranjado de Metila (MO, do inglês *Methyl Orange*) é considerado um corante aniônico (ISMAIL *et al.*, 2018) da classe azo, como ele apresenta apenas um grupo -N=N- é também classificado como monoazo. Apresenta uma massa molecular de 327.3 g·mol⁻¹, fórmula molecular C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, e o Índice de corantes¹(C.I.) 13025. Sua estrutura molecular está representada a seguir na Figura 3.

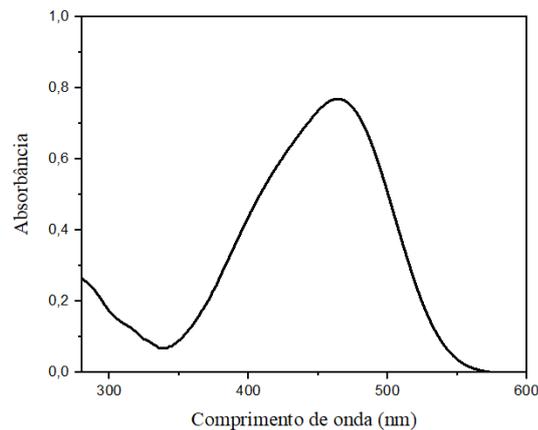
Figura 3 - Estrutura molecular do corante Alaranjado de Metila



Fonte: Própria autora (2022)

A absorção máxima desse corante é de 464 nm (Figura 4). Quando colocado em uma solução ácida sua banda é deslocada, ocorrendo uma mudança de coloração do alaranjado para o vermelho (KRAY, 2016).

Figura 4 - Espectro UV-Vis do corante Alaranjado de Metila 0,32 mM diluído em água



Fonte: Própria autora (2022)

Ele tende a apresentar uma alta estabilidade em processos de degradação e fotoquímicos por conta de fatores naturais. Diante disso, sua remoção em águas residuais ocorre com uma

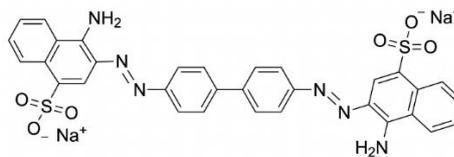
¹Banco de dados referência criado pela Society of Dyers and Colourists e a American Association of Textile Chemists and Colorists.

dificuldade considerável (SÁ *et al.*, 2020). A presença do grupo -N=N- torna esse corante não só perigoso ao meio ambiente como também aos seres humanos, trazendo diversos riscos à saúde, como vômitos, náuseas, diarreia e problemas de respiração (ISMAIL *et al.*, 2008).

3.1.6 Corante Vermelho Congo

O vermelho congo (CR, do inglês *congo red*) é um corante aniônico da classe dos corantes azo, podendo ser considerado também um corante diazo por possuir dois grupos -N=N- em sua estrutura. Ele apresenta massa molecular de $696.6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sua fórmula molecular é $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ e o C.I. 22120. Sua estrutura molecular está descrita na Figura 5.

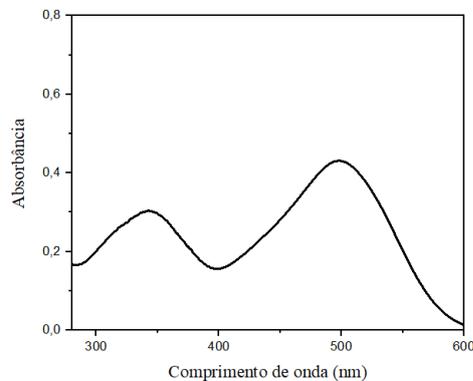
Figura 5 - Estrutura molecular do corante Vermelho Congo



Fonte: Própria autora (2022)

Para esse corante o espectro apresenta duas bandas de absorção máxima em 498 nm e o outro em 344 nm (LIMA, 2015; ISMAIL *et al.*, 2008) (Figura 6). De acordo com Santos (2020) o vermelho congo possui um odor específico e pode causar lesões oculares graves, sendo utilizado principalmente na indústria têxtil. Sendo também nocivo a animais e podendo apresentar tumores hepáticos em mulheres, devido a sua longa exposição (ISMAIL *et al.*, 2008).

Figura 6 - Espectro UV-Vis do corante Vermelho Congo 0,32 mM diluído em água



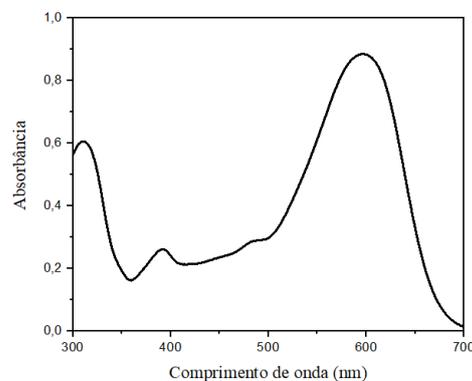
Fonte: Própria autora (2022)

3.1.3 Corante Remazol Preto B 133%

O corante Remazol preto B (RB, do inglês *remazol black B*), é classificado como reativo e está presente na classe de corantes sintéticos mais importante, os azos corantes. Em decorrência da presença de dois grupos $-N=N-$ (grupo cromóforo, responsável por sua coloração intensa), ele pode também ser definido como um corante diazo.

Esse corante apresenta em sua estrutura dois grupos $-SO_2-CH=CH_2$ (grupos sulfônicos) que são responsáveis por sua reação com a fibra têxtil. Ele possui uma banda de absorção máxima em 597 nm que está relacionada a presença dos grupos azo e outra em 310 nm associada aos anéis aromáticos adjacentes presentes na molécula (SILVA, 2009), isso pode ser visto na Figura 7 abaixo:

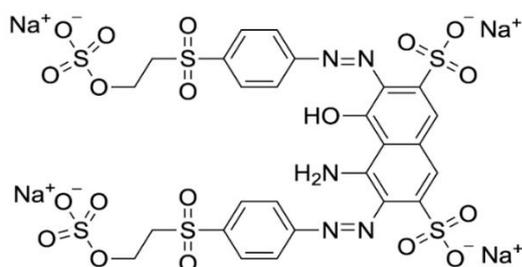
Figura 7 - Espectro UV-Vis do corante Remazol Black B 0,32 mM diluído em água



Fonte: Própria autora (2022)

Apresenta uma massa molecular de $991,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, fórmula molecular $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$, e sua solubilidade em água é $82 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Seu nome C.I. é *Reactive Black 5* (RB5) e o C.I. 20505 (SILVA, 2009). A sua estrutura molecular está descrita na Figura 8.

Figura 8 - Estrutura molecular do corante Remazol Black B



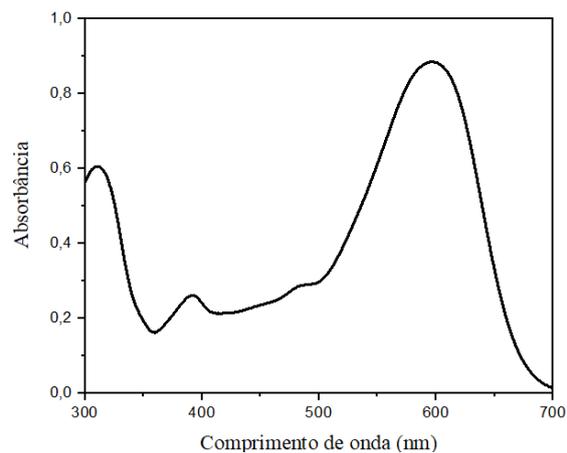
Fonte: Própria autora (2022)

3.1.4 Corante Remazol Red RB 133%

O corante Remazol vermelho RB (RR, do inglês *remazol red RB*), pertence à classe dos corantes azo e pode ser classificado como reativo. Por apresentar apenas um grupo azo também pode ser definido como um corante monoazo.

Os grupos monoclorotriazina e sulfônico são os responsáveis pela reação da fibra têxtil com o corante (KARCHER; KORNMÜLLER; JEKEL, 2001). O corante apresenta duas bandas de absorção máxima no seu espectro, uma em 518 nm relacionada ao grupo azo e outra em 280 nm referente aos anéis aromáticos presentes, como mostrado na Figura 9 a seguir:

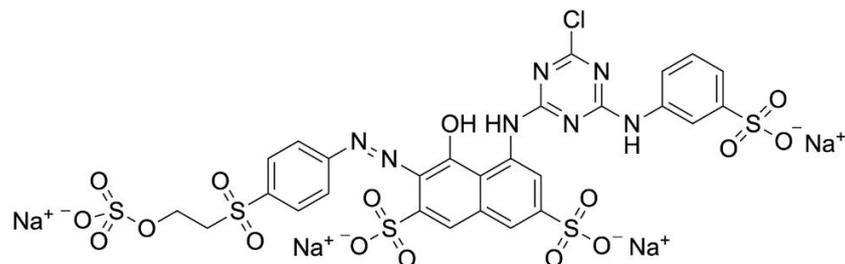
Figura 9 - Espectro UV-Vis do corante Remazol Red RB 0,32 mM diluído em água



Fonte: Própria autora (2022)

Apresenta uma massa molecular de $968,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, fórmula molecular $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{N}_7\text{S}_5\text{Na}_4\text{Cl}$, e sua solubilidade em água é $70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Seu nome C.I. é *Reactive Red 198* e o C.I. 18221. A sua estrutura molecular está descrita na Figura 10 (SILVA, 2009).

Figura 10 - Estrutura molecular do corante Remazol Red RB



Fonte: Própria autora (2022)

3.2 Impactos ambientais causados pelos corantes

De acordo com Silva (2009), substâncias que se originam da fragmentação de corantes azo são tóxicas para a vida em ambientes aquáticos. Esses derivados podem ser classificados como: mutagênico, carcinogênico e genotóxico (ESSAWY et al., 2008). Vale destacar que uma grande quantidade desses corantes é despejada no meio ambiente pelas indústrias têxteis, onde esses tipos de corantes representam cerca de 50% do que é utilizado para esse fim (ZHU et al., 2000). Nesse meio, diversos agentes se apresentam tóxicos, como os próprios corantes, agentes sequestrantes e dispersantes, sais, bases, ácidos, etc (ARSLAN-ALATON et al., 2008).

Anualmente em todo planeta cerca de 700 mil toneladas de uma variedade de quase 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidos. Usados originalmente para pigmentação e impressões, cerca de 5 a 10% dessas substâncias são descartadas na água (ARSLAN et al., 1999). Esses efluentes por possuírem uma coloração intensa podem interferir na penetração dos raios solares nos corpos d'água, prejudicando assim a atividade fotossintética e acarretando uma diminuição da mesma, além de provocar diminuição na solubilidade de gases e causar danos em guelras e brânquias dos seres aquáticos, ainda perturbando os locais de desova e refúgio (AL-DEGS *et al.*, 2000).

Boa parte dos contaminantes de compostos orgânicos que contribuem para a poluição ambiental são constituídos de corantes industriais (HANAFI, SAPAWE, 2020). Em torno de 12% desses corantes são perdidos nas etapas de processamento nas indústrias, como laranja de metila, vermelho de metila, azul de metileno, vermelho congo, azul brilhante de remazol, entre outros.

Em processos de tingimento, cerca de 20% do total de corantes produzidos mundialmente são perdidos nesses processos e findam também no ambiente aquático sem nenhum tratamento prévio (HANAFI, SAPAWE, 2020). O uso da água é intrínseco ao desenvolvimento humano e todas as atividades básicas relacionadas ao seu modo de viver e se manter. A abundância de recursos hídricos é essencial para a manutenção da vida e crescimento populacional, mas também está diretamente ligado ao crescimento e desenvolvimento industrial e tecnológico que de forma direta ou indireta, favorece os fatores socioeconômicos elencados acima. Nessa perspectiva, a maciça contaminação desses leitos de rios e mares influencia diretamente e negativamente no equilíbrio das atividades destacadas e na saúde dos seres vivos envolvidos nesse sistema. Para ter uma noção mais aprofundada disso, é necessário entender melhor os efeitos e a toxicidade desses corantes como contaminantes na natureza.

Existem diversas formas desses corantes interagirem como agentes danosos à saúde humana, como a via oral, através do consumo de alimentos em geral, além da possibilidade da exposição dérmica aos corantes (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Dessa forma, corantes podem interagir com a pele do indivíduo e trazer consequências, uma vez que em contato com esses corantes, a pele do indivíduo pode absorvê-los e distribuí-los pelo corpo através de vasos sanguíneos ou do sistema linfático, além de gerar dermatites alérgicas que podem interferir na capacidade de proteção que a pele naturalmente deve ter (RYBERG *et al.*, 2009).

Boa parte das dermatites causadas pelo contato com esses corantes são provocadas por aqueles que em sua composição apresentam o grupo azo ou antraquinonas (GUARANTINI; ZANONI, 2000; RYBERG *et al.*, 2009), comumente associadas aos corantes mais reativos. Apesar dessas problemáticas na pele causadas pelos corantes têxteis serem comprovadas, a testagem e o diagnóstico preciso são bem mais raros. Isso é devido ao fato de que esses corantes não são incluídos nos testes de contato de triagem, chamados de *Patch test* (RYBERG *et al.*, 2009).

Além dos problemas já citados, esses corantes podem apresentar características indutivas a efeitos genotóxicos e mutagênicos para células humanas (KLEMOLA; PEARSON; LINDSTROM-SEPPÄ, 2007), e assim como nas interações com a pele, o diagnóstico e os testes para os efeitos genotóxicos não são feitos da forma adequada e isso infelizmente inviabiliza a tomada de medidas regulatórias nesse sentido (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Os impactos gerados pela formação de rejeitos em ambientes aquáticos não é uma realidade distante. Nacionalmente, alguns polos têxteis se destacam pela sua grande produção e venda para todo o Brasil, entre eles, o polo têxtil de Pernambuco. O estado hoje desponta como 2º maior polo industrial têxtil do país, abarcando uma rede de cidades do agreste de Pernambuco como Santa Cruz do Capibaribe, Toritama e Caruaru, hoje esse mercado movimentava bilhões de reais e é fonte de renda de muitas famílias na região (PRODV, 2019). Estima-se que somando os empreendimentos distribuídos nessas cidades, existam cerca de 18 mil empresas têxteis. Isso mostra a força e a importância do setor para a região e para o país, estimulando outros grandes centros a crescerem e superando antigos grandes produtores como regionais como o estado do Rio Grande do Norte (PRODV, 2019).

O crescimento quase que desenfreado é um efeito da consequência do progresso em prol da produção e consumo em larga escala, promovendo um aumento substancial do setor econômico e do padrão de consumo das pessoas. Mas antes de pensar na ponta final da linha de produção, deve-se imaginar o processo. Esse processo de produção têxtil em larga escala é um dos responsáveis pela formação de rejeitos de corantes ou outros agentes aplicados na linha

industrial, sejam em fabrico de roupas ou em lavanderias, afetando o ambiente e ceifando a vida em torno dos rios da região. A região de Caruaru - Pernambuco sofre com o mau descarte dessas espécies, apresentando por exemplo, um Rio chamado Ipojuca o qual está devidamente poluído e elenca hoje uma triste classificação: dos rios mais poluídos do país. Aparece em 3º lugar em uma lista dessa categoria, de acordo com a Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES) (*s.d.*).

A proporção atingida pelo setor na região impede que se ignore a contribuição do mesmo para um cenário de maior desgaste ambiental. O estado de Pernambuco se apresenta com outro rio dentro do ranking de mais poluídos no país: o Rio Capibaribe, na 7ª colocação. Visto a demanda próximo da região de realização dessa dissertação, é notório a necessidade de se debruçar mais sobre como reduzir ou acabar com esses agentes poluentes e para isso, propor uma discussão sobre o como o tratamento de efluentes pode ser feito a fim de minimizar estragos.

3.3 Degradação de corantes

Com base na demanda de esforços para tratar esses agentes poluidores, considera-se interessante e viável o uso de técnicas para degradação deles. A literatura apresenta diversas possibilidades e comparando-as, percebe-se que algumas apresentam mais sucesso que outras, porém sempre haverá vantagens e desvantagens a serem pontuadas e levadas em consideração caso a caso. Com base em estudos já publicados, técnicas com maior índice de sucesso são processos oxidativos avançados (POAs) e que sucintamente serão elencados abaixo:

3.3.1 Sistema UV - peróxido de hidrogênio

O uso de peróxido de hidrogênio já é amplamente difundido. Ele é um poderoso agente oxidante e muito utilizado na indústria petroquímica, metalúrgica e claro, na têxtil. Sua combinação com UV potencializa sua ação, favorecendo a formação dos radicais hidroxila, produto da quebra homolítica do peróxido de hidrogênio. A alta concentração desse radical somado a UV degrada os corantes em dióxido de carbono e água (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Fatores como pH, estrutura do corante e composição química da tintura, bem como a intensidade da radiação influenciam a taxa de remoção. Na literatura esse método tem bons resultados na degradação de corantes ácidos, diretos, básicos e reativos (YANG; WYATT; BAHORSKY, 1998).

3.3.2 Ozonização

Outro agente oxidante muito utilizado na química é o ozônio. Seu potencial de oxidação alto supera compostos amplamente conhecidos na mesma funcionalidade como o próprio peróxido de hidrogênio. Embora o ozônio tenha uma lenta reação com muitos compostos orgânicos, ele ainda sim apresenta o potencial em certas condições para formar o radical hidroxila, por esse motivo é classificado como um processo oxidativo avançado.

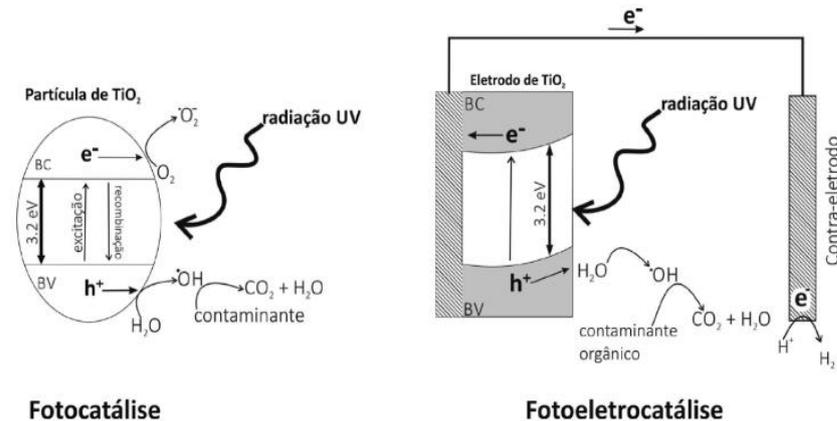
A literatura descreve duas formas de ataque na reação do ozônio com compostos orgânicos, sendo uma delas a ozonólise, onde o agente oxidante ataca insaturações C=C, grupos hidroxila, metóxi, metano ou até alguns elementos como nitrogênio, enxofre, oxigênio e fósforo. Esse ataque resulta em ácidos carboxílicos que não são mais degradáveis. Uma outra rota é a formação do radical hidroxila que de forma não seletiva, oxidam totalmente as moléculas orgânicas (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

3.3.3 Fotocatálise heterogênea - fotoeletrocatalise

A fotocatalise heterogênea faz uso de um material semicondutor que comumente é o dióxido de titânio para formar radicais hidroxila, sob irradiação UV. Quando essa energia é igual ou superior a *band-gap*, ocorre uma excitação eletrônica levando o elétron da banda de valência (BV) para banda de condução (BC), formando um par de elétrons/lacuna que pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Caso atinja a superfície, esse par de elétron/lacuna pode participar de reações de oxirredução com absorção de espécies como a água, hidroxila, oxigênio molecular e também pode oxidar compostos orgânicos diretamente (SILVA, 2009; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

A fim de otimizar e ampliar a eficiência do método, foi incorporado a ele o uso de métodos eletroquímicos. Dessa forma poderia aumentar o tempo de vida dos pares de elétrons para reagir com as espécies de interesse. A técnica, a fotoeletrocatalise, consiste em utilizar um fotocatalisador (que geralmente é o semicondutor de dióxido de titânio) ativado sob luz ultravioleta e exposto a um potencial positivo. Nesse caso acontece a formação de um gradiente de potencial onde os elétrons são deslocados para o eletrodo auxiliar, permitindo que haja mais lacunas disponíveis na superfície do eletrodo e disponíveis para reagir com espécies que posteriormente possam formar o radical hidroxila e oxidar compostos orgânicos (BESSEGATO *et al.*, 2015; ZANONI; YAMANAKA, 2016). De modo geral, a fotoeletrocatalise se torna mais eficiente do que a fotocatalise (Figura 11).

Figura 11 - Representação esquemática do mecanismo da fotocatalise e da fotoeletrocatalise baseada em TiO_2



Fonte: Zanoni; Yamanaka (2016)

3.3.4 Fenton e foto-fenton

Processos Fenton já são conhecidos a mais de um século, onde o primeiro estudo foi publicado por volta de 1894. Porém, a atribuição do método em radicais hidroxila não foi feita imediatamente. Segundo Zanoni e Yamanaka (2016), foram necessários pelo menos 40 anos dos estudos iniciais para a comunidade científica conhecer aplicações que se aproximam do que hoje é de interesse: a formação de radicais hidroxila.

Entretanto, a utilização do reagente de Fenton na degradação de corantes demorou muito mais tempo para surgir. O primeiro estudo fazendo uso dessa estratégia foi o de Barbeni, Minero e Pelizzetti (1987), que degradou clorofenóis utilizando Fe^{2+} e H_2O_2 no tratamento de efluentes contaminados. Após isso, uma guinada nas aplicações foi notada, registrando trabalhos com aplicações na degradação de corantes, pesticidas e fármacos (ZANONI; YAMANAKA, 2016). Em meio aquoso e sem outras espécies complexantes com os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , é notada a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Com o aumento do pH ocorre a hidrólise e a formação dos radicais hidroxila. Esse processo também pode ser otimizado pelo uso do UV, chamado de processo foto-fenton.

Nesses processos foto-fenton, há uma melhoria na degradação de substâncias orgânicas com a irradiação de radiação UV até o visível (UV-Vis), de acordo com Zepp, Faust e Hoigné (1992). Com essas condições, o Fe^{3+} passa por um processo de fotólise, onde ocorre uma transferência de elétron ligante-metal, regenerando o íon Fe^{2+} e permitindo a continuidade do processo, visto que agora o íon regenerado pode complexar novamente com o peróxido de hidrogênio e formar novos radicais hidroxila. Logo, a otimização do método permitindo um

ciclo entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} é de extrema importância para manutenção do processo e sucesso na degradação de substâncias orgânicas (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Ainda segundo Zanoni e Yamanaka (2016), os primeiros estudos dessas técnicas aplicadas a degradação de corantes surgiram por volta dos anos 90, porém ainda escassos, seguem em uma expansão mais notória dos anos 2000 até a atualidade, com aplicações promissoras na degradação de corantes reativos, ácidos, básicos, diretos, contendo o grupo azo na maioria dos casos.

3.3.5 Vantagens e desvantagens dos métodos citados

Entender os métodos e elencar seus destaques, vantagens e desvantagens é de suma importância para o avanço dos estudos de degradação de espécies orgânicas. Através desse estudo é possível traçar caminhos mais objetivos e promissores para se obter um método mais eficaz nas condições encontradas, além de ter a criticidade suficiente para perceber quando há insuficiência de alguma técnica ou necessidade de dar foco a outra em potencial. A seguir, está descrita uma tabela 2 com vantagens e desvantagens dos métodos apresentados:

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados (POAs) citados no texto

Método	Vantagens	Desvantagens
Peróxido de hidrogênio	Amigável ao meio ambiente	Devido ao potencial de oxidação não ser alto, sua eficácia não é garantida em todas as categorias de corantes.
Irradiação UV	É facilmente combinada com outras técnicas citadas e apresenta bons resultados em escala laboratorial.	Gera lodo e apresenta problemas devido ao espalhamento da irradiação UV. Tem alto custo agregado, devido ao fornecimento contínuo ao processo.
Ozonização	Não proporciona aumento no volume do efluente tratado por ser aplicado na fase gasosa. Contribui bastante para remoção de cor.	Possui um tempo de meia-vida curto e forma ácidos carboxílicos como produto do processo, porém, não é possível degradar esses ácidos.
Fotocatálise heterogênea (FC)	Na FC, o uso do dióxido de titânio é barato e não tóxico. Apresenta	A eficiência da FC está limitada pelo processo de recombinação de

e fotoeletrocatalise (FEC)	uma ampla faixa de pH para realização e bons resultados. Na FEC, seus custos não aumentam muito e os resultados são superiores a FC, através da diminuição da recombinação de cargas.	cargas do par elétron/lacuna. A FEC possui a necessidade de transferência de massa até o fotoânodo (TiO ₂) e um reator mais complexo. Ambas as técnicas são pouco eficazes em ambientes muito concentrados e coloridos.
Reação de Fenton e foto-Fenton	Apresenta sucesso na degradação e descoloração de efluentes, até na mineralização de contaminantes e permite o reuso da água tratada.	Possui uma faixa de pH muito curta para apresentar eficácia (2 a 3). Isso pode ser melhorado apenas com o uso de complexos de ferro.

Fonte: Robinson et al., (2001); Joshi; Bansal; Purwar, (2004); Zanoni; Yamanaka (2016).

Outra técnica de degradação que vem sendo utilizada por causa de vários benefícios é a nanocatálise. Para isso, se faz necessário o entendimento do contexto da nanociência e nanotecnologia, que será visto adiante.

3.4 Um breve resumo sobre nanomateriais e nanopartículas

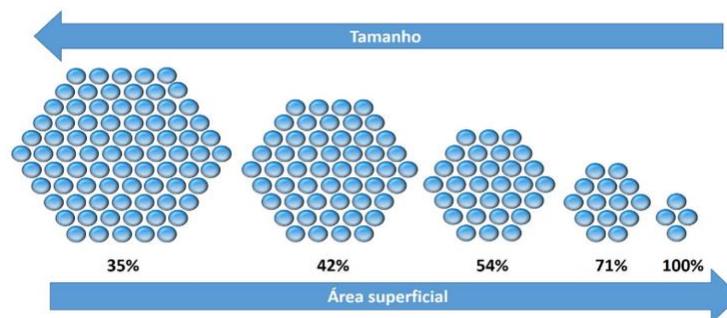
3.4.1 Nanomateriais

A nanociência é o estudo da matéria em escala nanométrica, que de acordo com Yaqoob, Umar e Ibrahim (2020) possui um caráter interdisciplinar podendo relacionar áreas como: química, biologia, biotecnologia, engenharia e ciências dos materiais. Não é novidade o quanto seu potencial tem chamado a atenção da sociedade, seja pelo conhecimento científico difundido ou até pela apelação midiática sobre o tema em manchetes, anúncios, filmes e demais produções cinematográficas com apelo futurista. Essa é a perspectiva que se tem dessa área. Não por menos, os investimentos voltados para essa temática têm atingido valores estratosféricos que segundo Ouellette (2015), já se aproximavam da casa dos trilhões.

Dessa forma, a nanotecnologia tem apresentado aplicações em diversos segmentos, se desenvolvendo rapidamente em diversas áreas de pesquisa. Esses segmentos são muito vastos, tais como a produção de nanocompósitos, nanocristais, estruturas de carbono (nanotubos de carbono, grafeno, nanofibras e pontos quânticos), micelas poliméricas e nanomateriais metálicos (FECHINE, 2020).

O grande diferencial dos nanomateriais é que eles possuem ampla área superficial em relação a seu volume quando comparado ao material macroscópico, o que favorece sua aplicabilidade, por exemplo, em catálise e medicina (YAQOOB *et al.*, 2020; HAMOUDA, 2012). O tamanho do nanomaterial tem influência na área superficial que, por sua vez, está ligada à quantidade de átomos disponíveis para outras interações com íons e demais substâncias, ou seja, está diretamente ligada com a reatividade química (Figura 12).

Figura 12 - Relação entre tamanho, área superficial e disponibilidade de átomos para interação em um nanomaterial



Fonte: Fechine (2020)

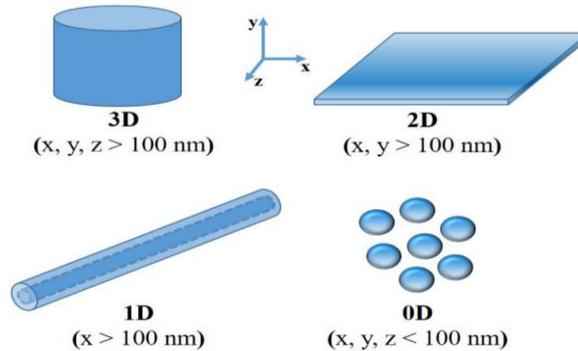
As propriedades de um material nessa escala também podem ser diferentes. Condutividade elétrica e térmica, ponto de fusão, absorção e emissão de luz e claro, a atividade catalítica mudam em nanoescala (JEEVANANDAM *et al.*, 2018).

Um dos exemplos desses nanomateriais são as nanopartículas. Franco (2013) diz que de forma literal o termo “nanopartícula” refere-se a uma partícula que apresenta um tamanho nanométrico nas três dimensões e isso não depende de sua constituição, forma, tipos de interações e aplicações. Já de acordo com *European Food Safety Authority* (EFSA) (2009), todo nanomaterial pode ser definido como material produzido e composto por partes estruturais e funcionais discretas, possuindo mais de uma dimensão e tamanho inferior a 100 nm. Diante de sua escala nanométrica estimada entre 1-100 nm, as nanopartículas são bastante estudadas por funcionarem como uma ponte entre materiais macroscópicos e moléculas e estruturas em nível atômico/molecular (LIU; CORMA, 2018). Devido ao seu tamanho e superfície apresentam propriedades únicas e singulares (LEE *et al.*, 2020), por isso, a descoberta de novas propriedades são exploradas e trazem vantagens únicas, motivando a investigação desses nanomateriais.

De modo geral, essas nanopartículas fazem parte ainda de um vasto grupo de nanomateriais os quais são subdivididos e classificados com base em sua dimensionalidade. Usando o tamanho de 100 nm como um padrão indicador, os nanomateriais podem ser

classificados através da dimensão de seus eixos nas diversas dimensões (Figura 13). Ou seja, analisando qual a dimensão de cada eixo (x, y, z) e agrupando os nanomateriais com características em comum.

Figura 13 - Representação da definição e classificação dimensional de nanomateriais



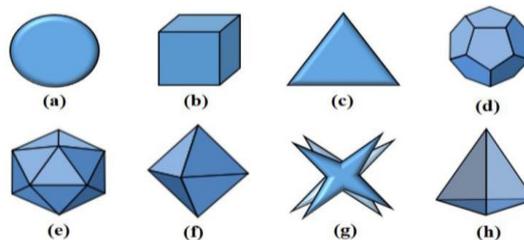
Fonte: Fechine (2020)

Em tese, por exemplo, um nanomaterial classificado como 0D é aquele que possui menos de 100 nm em suas três dimensões. Neste grupo estão classificados os pontos quânticos e as nanopartículas de prata, por exemplo (CRUZ *et al.*, 2019; CUNHA *et al.*, 2018). De modo geral, a dimensão de uma nanopartícula não é suficiente para classificá-la, de tal forma que é importante dar um foco maior nessas características.

3.4.2 Nanopartículas de Ag

Antes de qualquer foco, se faz necessário entender um pouco mais sobre a dimensionalidade de uma nanopartícula e como essa característica pode se apresentar. Na literatura existem relatos da definição de formatos para nanopartículas (Figura 14). Formatos esses que, obviamente, estão dentro da dimensão 0D.

Figura 14 - Exemplos de formas geométricas das nanopartículas: esférica (a), cúbica



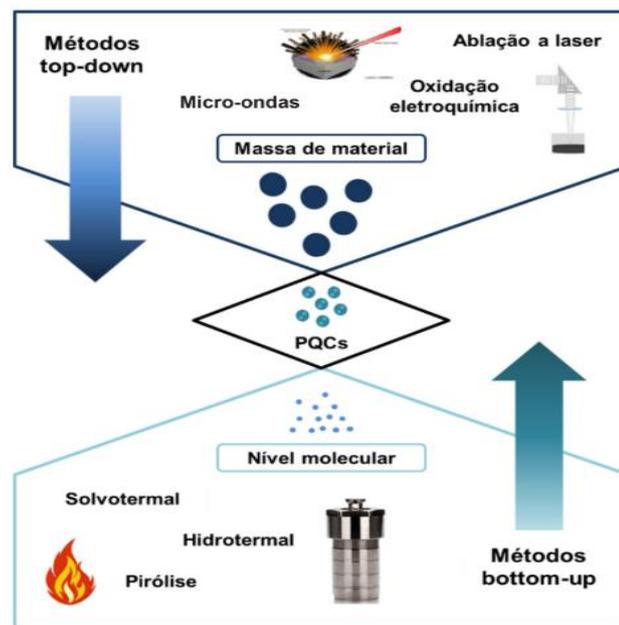
Fonte: Fechine (2020)

Essa característica de diferentes formatos atribui a essas nanopartículas um potencial interessante de serem aplicadas de diferentes formas, e combinadas entre si para formação de

outros nanomateriais com propriedades únicas. Segundo Fechine (2020), um exemplo disso seria a obtenção de materiais híbridos quando associados a blocos de diferentes dimensões.

Para obter nanomateriais como as nanopartículas e outros, são descritos na literatura dois caminhos distintos. São eles: *top down* e *bottom up*, como exemplificado na Figura 15. A diferença entre essas vias diz respeito à escala do material de partida para a obtenção do nanomaterial. Quando se fala do *top down*, percebe-se que é uma via que parte de materiais maiores que a escala nanométrica e, portanto, logo o processo é de “cima para baixo”. Uma forma de exemplificar isto é a obtenção de nanomateriais de carbono por intermédio de estruturas como grafite ou carvão, ou como reportado, a síntese do grafeno através do grafite utilizando sonicação e esfoliação eletroquímica assistida por líquidos iônicos (LI *et al.*, 2019). Na via inversa, encontra-se o *bottom up* que pode ser exemplificada como a síntese de nanomateriais a partir de moléculas ou polímeros, por exemplo (CAI *et al.*, 2015).

Figura 15 - Diferentes abordagens para síntese de nanomateriais



Fonte: Fechine (2020)

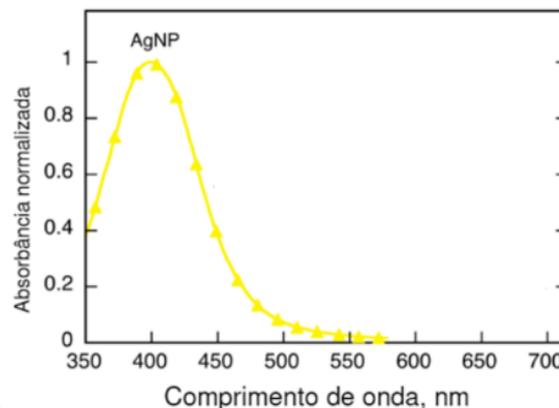
O *bottom up* permite um maior controle na formação de nanomateriais com nanoestruturas e perfis cristalográficos excelentes como é o caso das nanopartículas metálicas (PAREEK *et al.*, 2017), como as de prata (AgNP). Além disso, observa-se uma melhor estabilidade coloidal do material em água (FECHINE, 2020).

Nanopartículas metálicas podem sofrer excitação eletrônica tanto nas regiões do ultravioleta quanto no visível, efeito chamado de banda de ressonância plasmônica superfície.

Os elétrons da banda condutora agem como oscilador harmônico em resposta ao campo elétrico. Há uma redistribuição de cargas e um deslocamento da densidade de elétrons, resultando em uma força de restauração coulômbica que acarreta diversas alterações na nanopartícula. Nanopartículas de metais como a prata apresentam banda plasmônica na região do visível (NETTO-FERREIRA, 2015).

As propriedades e comportamento de nanopartículas metálicas têm sido objeto de estudo por muitos pesquisadores. Alguns comportamentos observados são muito característicos, como a faixa de absorção que são bem correlacionadas com a forma e composição de uma dada nanopartícula (NP). Exemplo disso são as nanopartículas de prata (AgNPs) esféricas, que segundo a literatura, apresentam uma banda de absorção característica em torno de 400 nm (Figura 16) (NETTO-FERREIRA, 2015; LI *et al.*, 2012), mas para formatos como nanoprismas e nanotriângulos chegam a atingir comprimentos de onda acima de 500 nm.

Figura 16 - Espectro de absorção característico de AgNPs esféricas.



Fonte: Netto-Ferreira (2015)

As AgNPs se tornam atraentes por apresentarem fatores significativos como a baixa toxicidade, por possuírem sínteses ecologicamente corretas, tamanho reduzido e conseqüentemente uma elevada área superficial, além de um baixo custo. Quando comparada com outros metais famosos como ouro e paládio, a prata traz um valor agregado muito menor, o que também é um fator positivo dentre os princípios pregados para uma química sustentável. Essas características conferem às AgNPs uma capacidade única de aplicação em diferentes áreas, favorecendo processos na biomedicina, em materiais biológicos e até tratamento de efluentes contaminados. A implementação das AgNPs em protocolos de síntese confere ao método uma filosofia mais amigável ao meio ambiente desde a obtenção das nanopartículas até

uma catálise futura, contribuindo para rotas com baixa toxicidade, baratas, com redução de solventes e sem demandar aquecimento. Tudo isso satisfaz as novas vertentes de métodos sustentáveis que interessam à comunidade científica moderna (ARAVIND *et al.*, 2021; MONTI *et al.*, 2021).

3.4.3 Nanocatálise

A catálise é de interesse de qualquer executor de um processo químico, seja ele envolvido em pesquisas acadêmicas ou em diferentes segmentos da indústria. O uso dessas espécies propõe um novo caminho para a reação, diminuindo a energia de ativação e proporcionando uma melhora no tempo total de processo. Fazer uso de catalisadores pode ser favorável em diversos fatores como otimização da seletividade, do tempo de reação, dos custos que podem ser diminuídos ao melhorar um método, entre outros.

Catalisadores em geral podem ser subdivididos em duas categorias: homogêneos e heterogêneos. Essa classificação se dá em comparação com a fase em que a reação está sendo realizada. Considera-se um catalisador homogêneo aquele que está na mesma fase que os reagentes envolvidos no processo. O uso de catalisadores dessa categoria é positivo pelo fato que eles apresentam maior seletividade e um rendimento melhor, entretanto, são complicados em termos de separação e recuperação após a catálise. Isso é um fator importante e negativo a se considerar em caso de uso desses catalisadores, pois aumenta os custos e cria uma barreira financeira e ambiental que limita seu uso. Em contrapartida, o catalisador heterogêneo se apresenta em uma fase diferente daquela em que os reagentes se encontram, o que confere a eles uma capacidade de serem recuperados mais facilmente e até reutilizados, a depender da estratégia usada (POLSHETTIWAR; VARMA, 2010). Isso é economicamente interessante e em termos de química verde, ecologicamente correto e favorável.

As demandas ambientais, por sua vez, estão cada vez mais evidentes e regem o pensamento científico também. É justamente através da química verde citada acima, que os protocolos utilizados na química começam a ser repensados e parametrizados, diminuindo custos, reduzindo a utilização de solventes e outros materiais tóxicos, a fim de atender uma nova linha de pensamento e responsabilidade. Nesse contexto e pensando ainda em catálise, destaca-se o crescimento de formas ainda mais amigáveis ao meio ambiente, como a catálise heterogênea baseada em nanopartículas (ALEX; TIWARI, 2015; CUENYA, 2010).

Segundo Cuenya (2010), quanto menor a nanopartícula, maior é sua área superficial e consequentemente, mais átomos estão disponíveis para interagir na superfície do catalisador.

Pelo tamanho reduzido e característico de um nanomaterial, é inerente a esse tipo de substância ter uma área superficial maior e mais átomos disponíveis para interação em uma catálise, por exemplo. Desse modo, as NPs também satisfazem outros fatores interessantes como baixo custo, capacidade de reagir em meio aquoso, além de diminuir a necessidade de aquecimento. Dessa forma o processo é barateado direta e indiretamente através dos investimentos, do consumo de energia menor e da capacidade promissora de realizar de forma eficaz e diferente os mesmos processos já desenvolvidos (ALEX; TIWARI, 2015; CUENYA, 2010).

Na literatura são encontradas diversas aplicações dos nanocatalisadores baseados em AgNPs em diferentes reações, algumas com aplicações biológicas, outras com a nanocatálise integrada a uma síntese mais verde. Alguns exemplos de trabalhos descritos na literatura trazem a redução catalítica do 4-nitrofenol com nanopartículas de pratas estabilizadas em hidrogéis (AI; JIANG 2013), a redução de nitroarenos catalisada também por AgNPs estabilizadas em microgel (BEGUM *et al.*, 2019) ou até a fabricação de um nanocompósito magnético para a redução catalítica de poluentes antropogênicos e patógenos agrícolas (TOMKE; RATHOD, 2020), entre outros.

Para a degradação de corantes em geral, também se encontram trabalhos com aplicações de nanomateriais nesses processos. Alguns exemplos encontrados são com a análise da degradação catalítica dependente do tamanho de corantes orgânicos – laranja de metila, azul de metileno e eosina Y por NaBH_4 na presença de colóides de prata (VIDHU; PHILIP, 2014), na aplicação em catálise e detecção colorimétrica de mercúrio (AHMED *et al.*, 2015), ou ainda na síntese verde de AgNPs através de uma alga marinha chamada *Caulerpa racemosa*, seguida de aplicação na nanocatálise do corante azul de metileno (EDISON *et al.*, 2016).

Entretanto, apesar dos exemplos citados na aplicação da degradação catalítica em corantes, percebe-se uma escassez de estudos voltados para esta aplicação. Levando em conta que boa parte dos corantes utilizados na indústria são azocompostos, poucos trabalhos se debruçam sobre aplicações de nanopartículas, principalmente as de prata, com a finalidade de degradá-los ou catalisar esse processo, mesmo com o alto potencial das nanopartículas metálicas de promover isso. Considerando que elas têm uma alta atividade reativa e área de superfície específica, podem acelerar a taxa de redução de corantes, aumentando assim a eficiência de redução. (VIDHU; PHILIP, 2014).

Na degradação de corantes azo, Silva (2009) traz um trabalho nessa vertente, porém, faz uso dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) já citados anteriormente. Neste trabalho é detalhada a degradação de corantes como Remazol Preto B e Remazol Vermelho RB, que em suas constituições, possuem o grupo azo. Com base na necessidade de atribuir novos

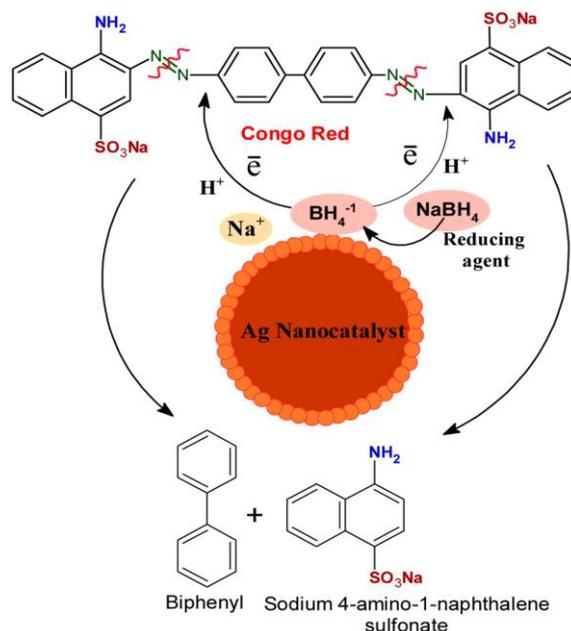
procedimentos mais modernos a base de nanopartículas e nanocatálise na degradação dessas espécies, destaca-se a relevância dessa temática e do aprofundamento dessa linha de pesquisa para perspectivas futuras em áreas como nanotecnologia, química verde e catálise.

3.4.4. Degradação de corantes Azo usando nanocatálise

Vários sistemas catalíticos baseados em nanoestruturas têm sido desenvolvidos para a rápida degradação de corantes orgânicos. Entretanto, em comparação com os diversos métodos já relatados é necessário reconhecer que muitos deles apresentam desvantagens, tais como: formação de subprodutos tóxicos, processos lentos, problemas com manejo de resíduos após o tratamento e alto custo atrelado. Essas desvantagens não são observadas na redução catalítica, pelo contrário, ela se mostra eficaz na quebra das ligações do grupo azo presente na maioria dos corantes como o vermelho congo, atraindo o interesse da química industrial e ambiental (NASEEM *et al.*, 2018).

Segundo Albeladi, Malik e Al-thabaiti (2020) a quebra das ligações -N=N- produz outros compostos de aminas aromáticas. Na presença do borohidreto a degradação de corantes é cineticamente inviável, portanto, se faz necessário o uso do nanocatalisador para proporcionar um novo caminho para a transferência de elétrons entre as espécies receptora (corantes) e doadora (NaBH_4). Do ponto de vista cinético, a aplicação desses nanocatalisadores viabiliza a degradação diminuindo o tempo de reação, a qual teve um mecanismo plausível, conforme descrito abaixo, na Figura 17.

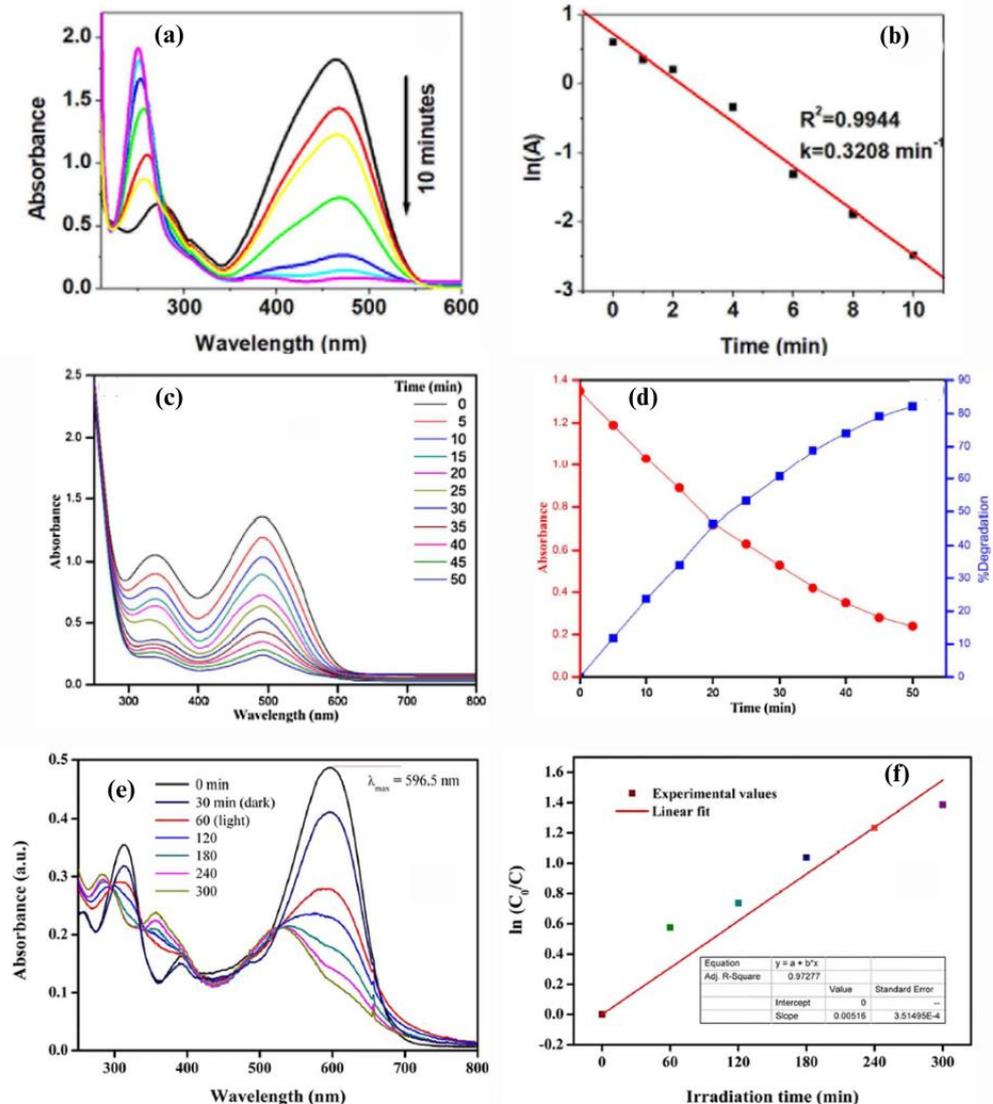
Figura 17 - Mecanismo da reação de degradação do corante CR catalisada por AgNP.



Fonte: Albeladi, Malik e Al-thabaiti (2020)

A degradação dos corantes é primeiramente confirmada por uma alteração na coloração da solução. Além disso, ela pode ser acompanhada por espectroscopia de absorção eletrônica, sendo observada a diminuição das bandas características atribuídas à ligação $-N=N-$. Essa reação apresenta uma cinética de pseudo-primeira ordem, onde a concentração do corante é o fator limitante, pois o redutor encontra-se em excesso (BEGUM *et al.*, 2020). A Figura 18 apresenta tanto dos perfis espectrais como curvas cinéticas para a degradação dos corantes alaranjado de metila, vermelho congo e remazol preto.

Figura 18 - (a) Espectros UV-Vis e (b) gráfico da cinética de degradação do alaranjado de metila; (c) espectros UV-Vis e (d) gráfico de declínio de absorbância e degradação percentual versus tempo para a degradação do vermelho congo; (e) espectros UV-Vis e (f) gráfico da cinética de degradação remazol preto

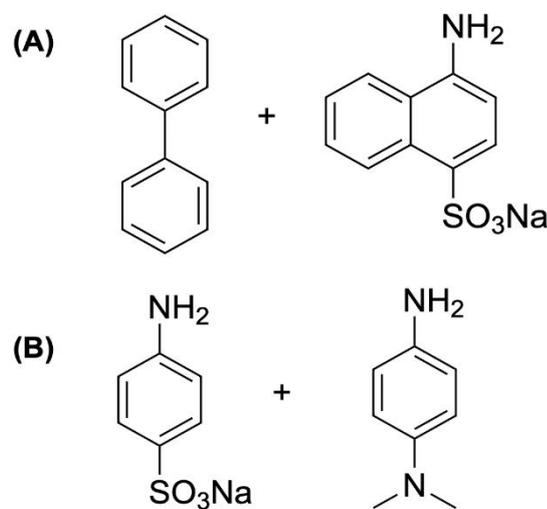


Fonte: Cyril, et al. (2019); Albeladi, Malik e Al-thabaiti (2020); Rao, et al. (2020)

Os exemplos apresentados na Figura 18A-B e 18C-D, são referentes à degradação dos corantes OM e CR, respectivamente, utilizando AgNPs. A degradação do OM decorreu ao fim de 10 minutos com uma constante de velocidade de $0,32 \text{ min}^{-1}$ (Cyril et al., 2019). No exemplo apresentado para o CR, foi obtida uma degradação de 82% do corante com 50 min, e a constante de velocidade variou entre $0,013$ e $0,035 \text{ min}^{-1}$, dependendo da quantidade de AgNPs utilizada (Albeladi, Malik e Al-thabaiti, 2020). Para os corantes remazol preto e remazol vermelho, não foram encontrados exemplos da degradação destes corantes utilizando AgNPs.

Como foi citado anteriormente, a degradação de corantes da classe azo ocorre pela quebra das ligações $-N=N-$ produzindo outros compostos. Os produtos de degradação para os corantes vermelho congo e alaranjado de metila estão descritos a seguir nas Figuras 19.

Figura 19 - Produtos de degradação do corante (a) vermelho congo, (a) alaranjado de metila.



Fonte: Própria autora (2022)

Na literatura são encontradas poucas informações sobre os corantes remazol preto B e remazol vermelho RB. No entanto, acredita-se que o mesmo processo de quebra de ligações ocorra gerando aminas aromáticas e outros produtos, tendo em vista que ambos possuem o grupo azo em suas estruturas. O trabalho desenvolvido por Santos *et al* (2019) traz um estudo sobre a fotodegradação do remazol preto B, o qual é chamado pelos autores de *Reactive Black 5*. Neste artigo é apresentado uma rota mais simples para a síntese de fotocatalisadores plasmônicos e demonstram como o fotocatalisador Ag/ZnO foi mais efetivo para a degradação do BR do que quando utilizado apenas ZnO puro.

Assim, neste trabalho pretende-se desenvolver um nanocatalisador baseado em AgNPs que seja eficiente na degradação de corantes orgânicos.

4. METODOLOGIA

4.1 Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, não sendo necessário a realização de nenhuma purificação adicional. Os reagentes usados neste trabalho estão listados abaixo:

- Nitrato de Prata (AgNO_3 , 99%, Sigma-Aldrich)
- Borohidreto de Sódio (NaBH_4 , 99,99% Sigma-Aldrich)
- Citrato de Sódio P.A. (Cit, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica)
- Polivinilpirrolidona (PVP, 95%, Dinâmica)
- Álcool polivinílico (PVA, 99%, Sigma-Aldrich)
- Ácido L(+) Ascórbico P.A. (AA, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 99%, Vetec)
- Ácido Tânico P.A. (AT, $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$, Dinâmica)
- *N*-Isopropilacrilamida (IPA, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, 97%, Sigma-Aldrich)
- Remazol Preto B 133% ($\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{19}\text{S}_6$, DyStar)
- Remazol Vermelho RB 133% ($\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{N}_7\text{S}_5\text{Na}_4\text{Cl}$, DyStar)
- Alaranjado de Metila P.A. ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, Dinâmica)
- Vermelho Congo ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, Dinâmica)

4.2 Síntese de nanopartículas de Ag:

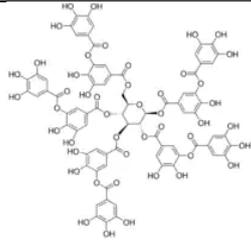
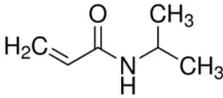
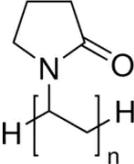
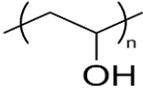
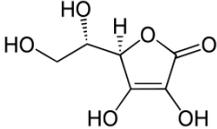
Para este trabalho foram utilizadas apenas nanopartículas esféricas. A metodologia utilizada foi baseada e adaptada do trabalho produzido por Zhang *et al.* (2011), sendo descrita a seguir:

1. Foi adicionado 0,1 mL de estabilizante (os estabilizantes e suas concentrações estão descritos na Tabela 3) em uma solução aquosa de 23,950 mL pré-aquecida a 60°C e agitado vigorosamente por 2 minutos;
2. Em seguida 50 μL de nitrato de prata (0,05 M) e 0,5 mL de citrato de sódio (0,05 M) foram adicionados à solução;
3. 250 μL do borohidreto de sódio (100 mM) foi imediatamente acrescentado nesta solução para iniciar o processo de redução, mudando imediatamente sua coloração do transparente para amarelo claro.
4. Para estabilização coloidal das nanopartículas a reação é mantida sob agitação vigorosa e temperatura de 50 °C por mais 10 minutos.

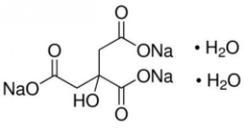
5. Por fim, as nanopartículas foram armazenadas em vidros de penicilina em temperatura ambiente, sendo utilizadas durante meses.

Durante a realização do procedimento percebeu-se que alguns estabilizantes precisavam de condições específicas que estão descritas na tabela 3 abaixo:

Tabela 3 - Condições específicas de cada estabilizante

Estabilizante e código da AgNP	Fórmula Estrutural	Massa Molecular (g/mol)	Concentração (mmol/L)	Condições específicas utilizadas²
Ácido Tânico (C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆) (AgNP-AT)		1701,20	17,5	AgNP sintetizada como descrito na metodologia acima
<i>N</i> -isopropil-acrilamida (C ₆ H ₁₁ NO) (AgNP-IPA)		113,16	35,62	AgNP sintetizada a temperatura ambiente.
PVP – Polivinil-pirrolidona (AgNP-PVP)		29000	17,5	AgNP sintetizada como descrito na metodologia acima
PVA - Álcool Polivinílico (AgNP-PVA)		89000-98000	13,5	AgNP sintetizada como descrito na metodologia acima
Ácido Ascórbico (C ₆ H ₈ O ₆) (AgNP-AA)		176,12	27,7	AgNP sintetizada como descrito na metodologia acima

² Essas condições específicas foram definidas para cada estabilizante de acordo com os testes da metodologia utilizada, elas são somadas as condições gerais descritas anteriormente a tabela.

<p>Citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) (AgNP-Cit)</p>		<p>258,06</p>	<p>40,6</p>	<p>AgNP sintetizada sem a adição de 0,5 mL de citrato de sódio (0,05 M, 0,00042 g). Neste caso, foi adicionado o volume de 0,1 mL com concentração e massa já especificada nesta tabela.</p>
---	---	---------------	-------------	--

Fonte: Própria autora (2022)

4.3 Síntese de nanopartículas de Ag sem utilização de NaBH_4

A mesma metodologia foi reproduzida e adaptada novamente, a fim de sintetizar nanopartículas sem o borohidreto de sódio como agente redutor e tornar esse procedimento mais “verde”. Para isso, analisou-se dois estabilizantes que apresentaram inicialmente um comportamento redutor, o ácido tânico e o ácido ascórbico.

4.3.1 Síntese de AgNP estabilizada e reduzida pelo ácido tânico

1. Foi adicionado 0,1 mL de ácido tânico (17,5 mM) em uma solução aquosa de 23,950 mL e agitado vigorosamente por 2 minutos;
2. Em seguida 50 μL de nitrato de prata (0,05 M) foi adicionado
3. Para estabilização das nanopartículas a reação é mantida sob agitação vigorosa e temperatura de 50 °C por mais 10 minutos.

4.3.2 Síntese de AgNP estabilizada e reduzida pelo ácido ascórbico

1. Foi adicionado 0,1 mL de ácido ascórbico (27,7 mM) em uma solução aquosa de 23,950 mL e agitado vigorosamente por 2 minutos;
2. Em seguida 50 μL de nitrato de prata (0,05 M), 0,5 mL de citrato de sódio (0,05 M) foram adicionados;

3. Para estabilização da nanopartícula a reação é mantida sob agitação vigorosa e temperatura de 50 °C por mais 10 minutos.

4.4 Caracterização das AgNPs

As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por Espectroscopia de Absorção UV-Vis (espectrofotômetro Lambda 650, PerkinElmer). A confirmação de seus formatos e a análise do tamanho médio das nanopartículas foram realizadas com a ajuda do TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão, FEI Tecnai Spirit Biotwin G2). O tamanho médio das nanopartículas foi determinado por meio do *software ImageJ* com a imagem da microscopia. Os potenciais zeta de superfície e a distribuição de tamanho por espalhamento dinâmico de luz (DLS) das AgNPs foram realizadas por meio do equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Analítica). A concentração real das nanopartículas apresentadas foi determinada por ICP-OES (Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente).

4.5 Determinação das concentrações das AgNPs

As concentrações das soluções de nanopartículas foram calculadas de acordo com o trabalho de Rajamanikandan, Shanmugaraj e Ilanchelian (2016), sendo obtidas pela equação 1:

$$C = N_T / N \times V \times N_A \quad (1)$$

Onde C é a concentração das AgNPs, N_T é o número total de átomos de prata presentes nas AgNPs (determinados por ICP), V é o volume da solução em litros, N_A é o número de Avogrado e N é o número de átomos por partícula, sendo obtido através da equação 2:

$$N = \pi \rho D^3 N_A / 6M \quad (2)$$

Onde ρ é a densidade da prata, D é o diâmetro médio das nanopartículas, N_A o número de Avogrado e M a massa atômica da prata.

4.6 Degradação dos corantes

As concentrações utilizadas para as soluções dos corantes bem como a concentração do agente redutor foram definidas com base no trabalho de Rajamanikandan, Shanmugaraj e Ilanchelian (2016) e serão descritas a seguir:

- A concentração usada para todos os corantes foi de 0,32 mM;
- A concentração de NaBH_4 foi de 0,05 M.

O estudo da degradação dos corantes se deu via espectroscopia de absorção UV-Vis e as análises foram feitas em um tempo de até 40 minutos, com intervalos de 5 ou 10 minutos. Os dados da intensidade de absorção dos corantes foram registrados para cada espectro.

Para esses estudos foi utilizado uma cubeta de quartzo (Figura 20) e fixou-se o volume total em 2,6 mL, de forma a não alterar a concentração do corante. Na cubeta utilizada, foi adicionado 0,25 mL do corante (0,32 mM), 0,1 mL do NaBH₄ (0,05 M), a água e a AgNP de acordo com os valores presentes na Tabela 4. Os volumes dos corantes e do agente redutor foram mantidos, não havendo variação. No entanto, para a água e AgNP foi necessário a variação do volume de acordo com a necessidade para a degradação de cada corante.

Tabela 4 - Volume de água e AgNPs utilizados para a degradação dos corantes

	AgNP-IPA	AgNP-AA	AgNP-AT	AgNP-PVP	AgNP-PVA	AgNP-Cit
M.O.	1,85 mL de H ₂ O e 0,4 mL de AgNP	1,85 mL de H ₂ O e 0,4 mL de AgNP	2,0 mL de H ₂ O e 0,25 mL de AgNP	2,15 mL de H ₂ O e 0,1 mL de AgNP	2,15 mL de H ₂ O e 0,1 mL de AgNP	2,15 mL de H ₂ O e 0,1 mL de AgNP
R.R.	1,75 mL de H ₂ O e 0,5 mL de AgNP	1,75 mL de H ₂ O e 0,5 mL de AgNP	2,0 mL de H ₂ O e 0,25 mL de AgNP	1,75 mL de H ₂ O e 0,5 mL de AgNP	2,0 mL de H ₂ O e 0,25 mL de AgNP	1,75 mL de H ₂ O e 0,5 mL de AgNP
B.R.	2,1 mL de H ₂ O e 0,15 mL de AgNP	2,15 mL de H ₂ O e 0,1 mL de AgNP	2,0 mL de H ₂ O e 0,25 mL de AgNP	2,0 mL de H ₂ O e 0,25 mL de AgNP	2,0 mL de H ₂ O e 0,25 mL de AgNP	2,0 mL de H ₂ O e 0,25 mL de AgNP
C.R.	2,0 mL de H ₂ O e 0,25 mL de AgNP	1,85 mL de H ₂ O e 0,4 mL de AgNP	2,15 mL de H ₂ O e 0,1 mL de AgNP	2,17 mL de H ₂ O e 0,08 mL de AgNP	1,85 mL de H ₂ O e 0,4 mL de AgNP	2,0 mL de H ₂ O e 0,25 mL de AgNP

Fonte: Própria autora (2022)

Figura 20 - Cubeta de quartzo preenchida com o corante remazol preto, água, NaBH₄ e AgNP-PVP

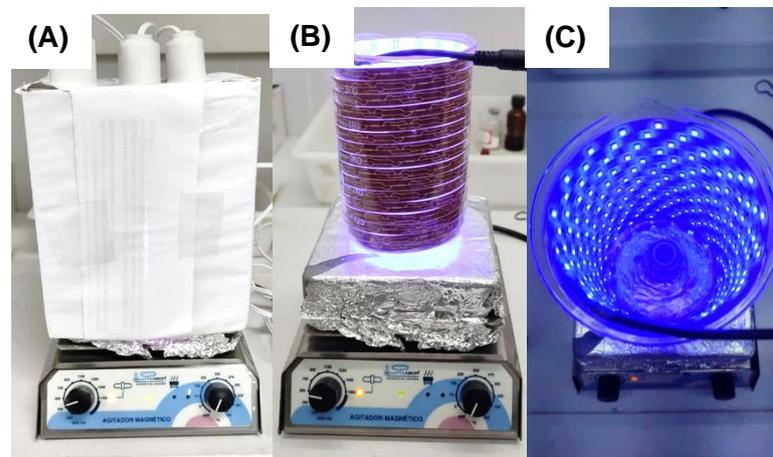


Fonte: Própria autora (2022)

Em seguida, para obtenção das constantes de velocidade da reação de degradação, foi traçado o gráfico $\ln[A/A_0]$ versus tempo, utilizando o máximo de absorção obtido a partir dos espectros de absorção para cada AgNP de acordo com seus estabilizantes.

Para realizar uma análise preliminar da influência da luz no processo catalítico, foi construída uma câmara com lâmpada de espectro solar total (28 w, com LEDs: 15 vermelho + 7 azul + 2 branco + 2 quente + 1 IV + 1 UV) e um béquer com LED azul (Figura 21). Essa degradação foi executada sob agitação magnética durante 20 minutos e analisada via espectroscopia de absorção somente após esse tempo, para que o sistema não fosse aberto e houvesse interferência da luz externa.

Figura 21 - Sistemas para fotocatalise das AgNPs: Câmara com lâmpada de espectro solar (a), Béquer com LEDs azuis (b), LEDs azuis (c)



Fonte: Própria autora (2022)

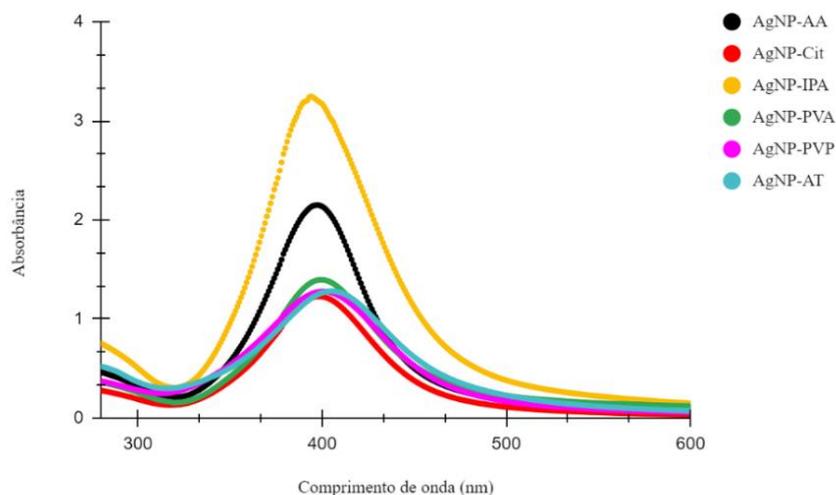
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e caracterização das nanopartículas

A metodologia usada neste trabalho tem como base a redução do sal de prata (AgNO_3) em meio aquoso, com a utilização do borohidreto de sódio como agente redutor na maior parte das nanopartículas formadas. Por serem pouco estáveis e muito reativas elas precisam se estabilizar com compostos que não se agreguem a sua estrutura, servindo apenas como suporte para as mesmas. Os agentes estabilizadores utilizados neste trabalho foram: ácido tânico (AT), ácido ascórbico (AA), *N*-isopropilacrilamida (IPA), polivinilpirrolidona (PVP), álcool polivinílico (PVA) e citrato de sódio (Cit).

As sínteses e caracterizações das AgNPs foram realizadas de acordo com o que foi descrito na metodologia. Para os seis diferentes estabilizantes utilizados os dados obtidos via espectroscopia de absorção, indicam a formação de nanopartículas com formatos esféricos, com os valores máximos de absorção em torno de 400 nm. Esse comportamento é concordante com Li *et al* (2012) que apresenta em seu trabalho que as AgNPs esféricas possuem uma banda de absorção próxima a 400 nm. A Figura 22 apresenta os espectros obtidos e, em seguida, a Tabela 5 apresenta a relação entre estabilizantes e valores de absorbância e comprimento de onda.

Figura 22 - Espectro de absorção para as AgNPs sintetizadas com diferentes estabilizantes



Fonte: Própria autora (2022)

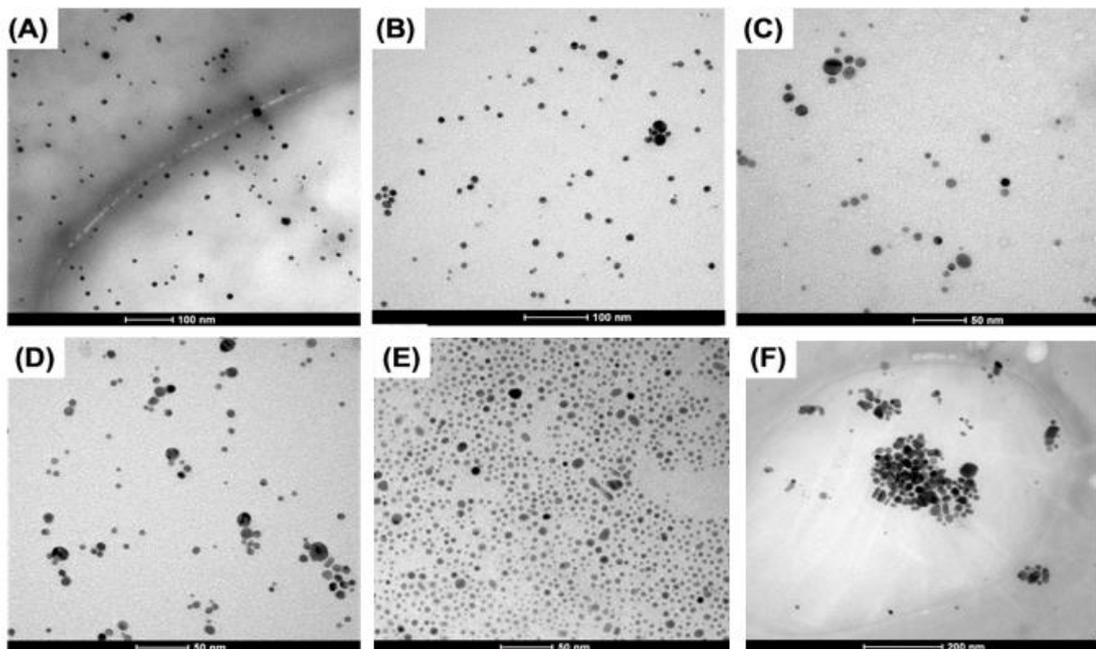
Tabela 5 - Comprimento de onda e absorvância para cada agente estabilizante

Estabilizantes	Comprimento de onda máximo (nm)	Absorvância
AgNP-AA	394	2,1329
AgNP-Cit	397	1,2268
AgNP-IPA	394	3,2477
AgNP-PVA	397	1,3908
AgNP-PVP	397	1,2743
AgNP-AT	405	1,2824

Fonte: Própria autora (2022)

O formato esférico das AgNPs também foi confirmado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Figura 23). A partir do TEM foi também estimado o diâmetro médio das AgNPs, como mostrado na Figura 23 e Tabela 6.

Figura 23 – Micrografias TEM das AgNPs em diferentes escalas: AgNP-AT (a), AgNP-AA (b), AgNP-Cit (c), AgNP-IPA (d), AgNP-PVP (e), AgNP-PVA (f)



Fonte: Própria autora (2022)

Tabela 6 - Diâmetro médio das nanopartículas estimado por TEM e desvio padrão

Nanopartículas	Diâmetro médio (nm)	Desvio Padrão (nm)
AgNP-AT	10,8	3,3
AgNP-AA	10,0	3,4
AgNP-Cit	7,6	3,1
AgNP-IPA	8,7	3,5
AgNP-PVP	10,4	4,7
AgNP-PVA	28,3	1,1

Fonte: Própria autora (2022)

As nanopartículas apresentaram um bom tamanho como mostrado na tabela anterior, tendo apenas uma variação a AgNP-PVA que se mostrou em média com 28,3 nm. Ao observar as imagens de TEM a AgNP-PVA se mostram também mais aglomeradas que as demais NPs com diferentes estabilizantes.

As AgNPs foram também caracterizadas através do DLS (Espalhamento Dinâmico de Luz), potencial Zeta e ICP, melhorando o nível de informação das nanoesferas obtidas (Tabela 7). O potencial Zeta é uma técnica que mede a magnitude da repulsão ou atração eletrostática entre partículas, podendo trazer informações sobre estabilidade e estrutura. Um alto potencial indica uma suspensão mais estável, pois as partículas carregadas repelem umas às outras e essa força supera a tendência de agregação natural (LIANG et al., 2017). Já o DLS mede o tamanho médio das nanopartículas em suspensão do sistema que em estudo (KIM et al., 2017), fornecendo uma informação importante para mensurar a eficácia da nanocatálise e a influência do tamanho da AgNP na mesma. E o ICP irá determinar a quantidade de Ag, permitindo estimar a concentração das nanopartículas sintetizadas.

Tabela 7 - Dados do Potencial Zeta, DLS, ICP, rendimento e concentração de AgNPs

Nanopartículas	Potencial Zeta (mV)	DLS (d.nm)	ICP (mg/L)	Rendimento da síntese de AgNPs (%)	Concentração de AgNPs (mol/L)
AgNP-AT	-31,8	50,38	1,30	65,0	$1,682 \times 10^{-6}$
AgNP-AA	-34,1	72,81	1,05	52,5	$1,722 \times 10^{-6}$
AgNP-Cit	-30,7	51,57	0,45	22,5	$1,646 \times 10^{-6}$
AgNP-IPA	+18,8	74,91	1,55	77,5	$3,811 \times 10^{-6}$
AgNP-PVP	-43,6	48,05	1,10	55,0	$1,570 \times 10^{-6}$
AgNP-PVA	-33,2	66,80	0,46	23,0	$3,308 \times 10^{-8}$

Fonte: Própria autora (2022)

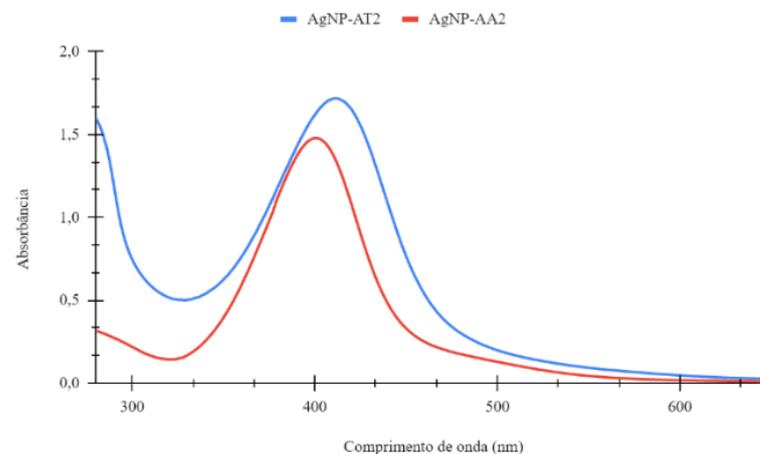
Todas as nanopartículas, apresentaram valores abaixo de -30mV, com exceção da AgNP-IPA que demonstrou um comportamento diferente com o valor equivalente a +18,8 mV. A partir dos dados de ICP pôde-se calcular o rendimento da síntese de AgNPs, considerando a quantidade de Ag⁺ adicionada inicialmente. Pelos valores obtidos, verifica-se que o rendimento da reação depende do estabilizante adicionado, obtendo-se um maior rendimento para o IPA (77,5%). Para o AA e o PVP o rendimento foi razoável, mas para as restantes AgNPs o rendimento foi baixo (< 23%). Estudos posteriores poderão ser realizados para otimização do rendimento da reação, modificando, por exemplo, o tempo da reação e a temperatura. Nos trabalhos presentes na literatura este cálculo do rendimento não tem sido realizado, então não é possível uma comparação da metodologia considerando o rendimento da reação. Por fim, a determinação da concentração das AgNPs foi feita como descrito na metodologia para melhorar o nível das informações e posteriormente ter subsídios para relacionar diferentes parâmetros no processo de degradação de corantes.

5.1.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de Ag sem utilização de NaBH₄

As nanopartículas sintetizadas sem a utilização do agente redutor NaBH₄ foram produzidas de acordo com o descrito na Metodologia. Neste caso, os estabilizantes utilizados para essas sínteses foram o ácido tânico e o ácido ascórbico. No primeiro caso o nitrato de prata foi adicionado ao ácido tânico e o processo de redução aconteceu de forma instantânea. Isso sugere que o AT tenha um caráter redutor forte o suficiente para realizar o processo sozinho, descartando o uso de outros compostos/reagentes materiais e satisfazendo uma síntese mais econômica, limpa, rápida e direta.

Na segunda síntese a adição do AgNO_3 ao ácido ascórbico não foi suficiente para promover a sua redução. No entanto, ao adicionar o citrato de sódio observou-se a formação de Ag^0 . Nesse caso, acredita-se que o caráter estabilizador do AA prevaleceu e que o citrato tenha reduzido o sal de prata, ou ainda uma possível interação entre o ácido ascórbico e citrato de sódio tenha formado uma outra espécie redutora. Todavia, essa hipótese ainda alimenta investigações futuras. A Figura 24 apresenta os espectros de absorção dessas nanoesferas.

Figura 24 - Espectro de absorção para as AgNPs estabilizadas por AT e AA



Fonte: Própria autora (2022)

Os espectros de absorção indicam a formação de nanopartículas com formatos esféricos e com os valores máximos de absorção em torno de 400 nm. Esses valores estão descritos na Tabela 8 a seguir.

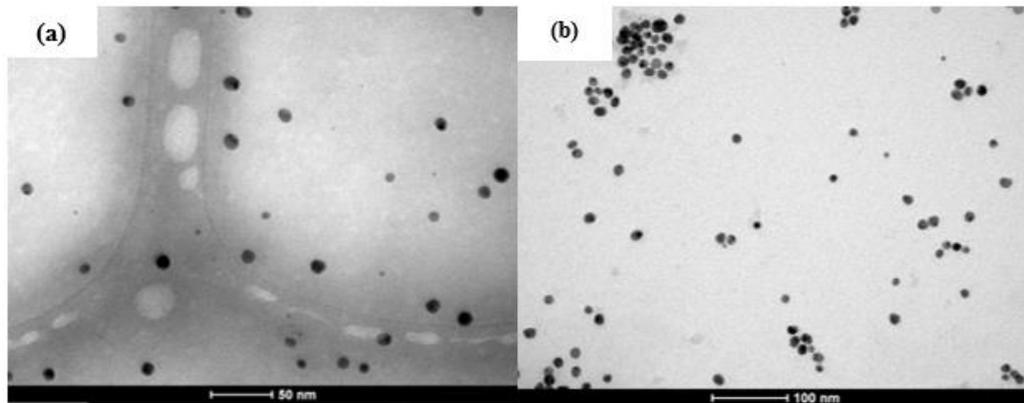
Tabela 8 - Comprimento de onda, absorbância para cada agente estabilizante (AT2 e AA2), diâmetro médio das nanopartículas estimado por TEM, ICP e rendimento da síntese.

Estabilizantes	Comprimento de onda (nm)	Absorbância	Diâmetro (nm)	ICP (mg/L)	Rendimento da síntese de AgNPs (%)
AgNP-AT2	409	1,7118	8,6	0,31	15,5
AgNP-AA2	398	1,4713	14,0	0,80	40,0

Fonte: Própria autora (2022)

A forma esférica e o diâmetro médio das AgNPs foram confirmados via TEM (Figura 25), como mostrado na Tabela 8.

Figura 25 - Micrografias das AgNPs em diferentes escalas: AgNP-AT2 (a), AgNP-AA2 (b)



Fonte: Própria autora (2022)

Apesar de ser possível a preparação das AgNPs sem o uso de borohidreto de sódio, o rendimento da síntese foi mais baixo (Tabela 8), quando comparado com a síntese usando o agente redutor.

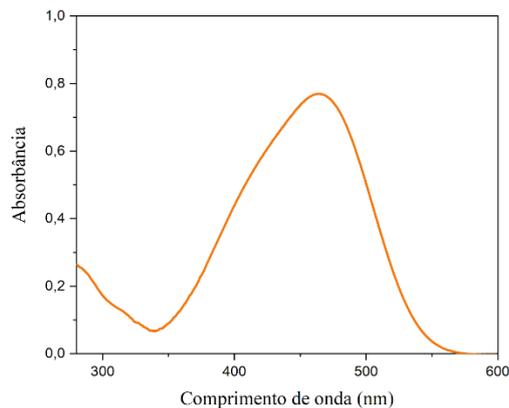
5.2 Degradação catalítica de corantes orgânicos

Já é descrito na literatura que a degradação de corantes orgânicos por meio do NaBH_4 sem a utilização de catalisadores é bastante lenta e cineticamente inviável. Isso pode acontecer por causa da presença de uma alta barreira de energia. Diante disso, o processo de degradação catalítica foi realizado e analisado conforme descrito anteriormente na metodologia deste trabalho. Para uma melhor compreensão, a degradação de cada corante será descrita individualmente.

5.2.1 Degradação catalítica do Alaranjado de Metila

A degradação catalítica do corante alaranjado de metila (MO) foi realizada de acordo com a metodologia previamente descrita, seguindo o que é indicado na Tabela 4. Inicialmente foi registrado o espectro de absorção do corante diluído em água (mantendo o volume fixo de 0,25 mL do MO), servindo como base para os estudos (Figura 26). Diante disso, foi possível confirmar o valor máximo da banda de absorção em 464 nm (KRAY, 2016), sendo o processo de degradação monitorado através da diminuição da mesma, como mostrado na Figura 27.

Figura 26 - Espectro de absorção do alaranjado de metila diluído em água

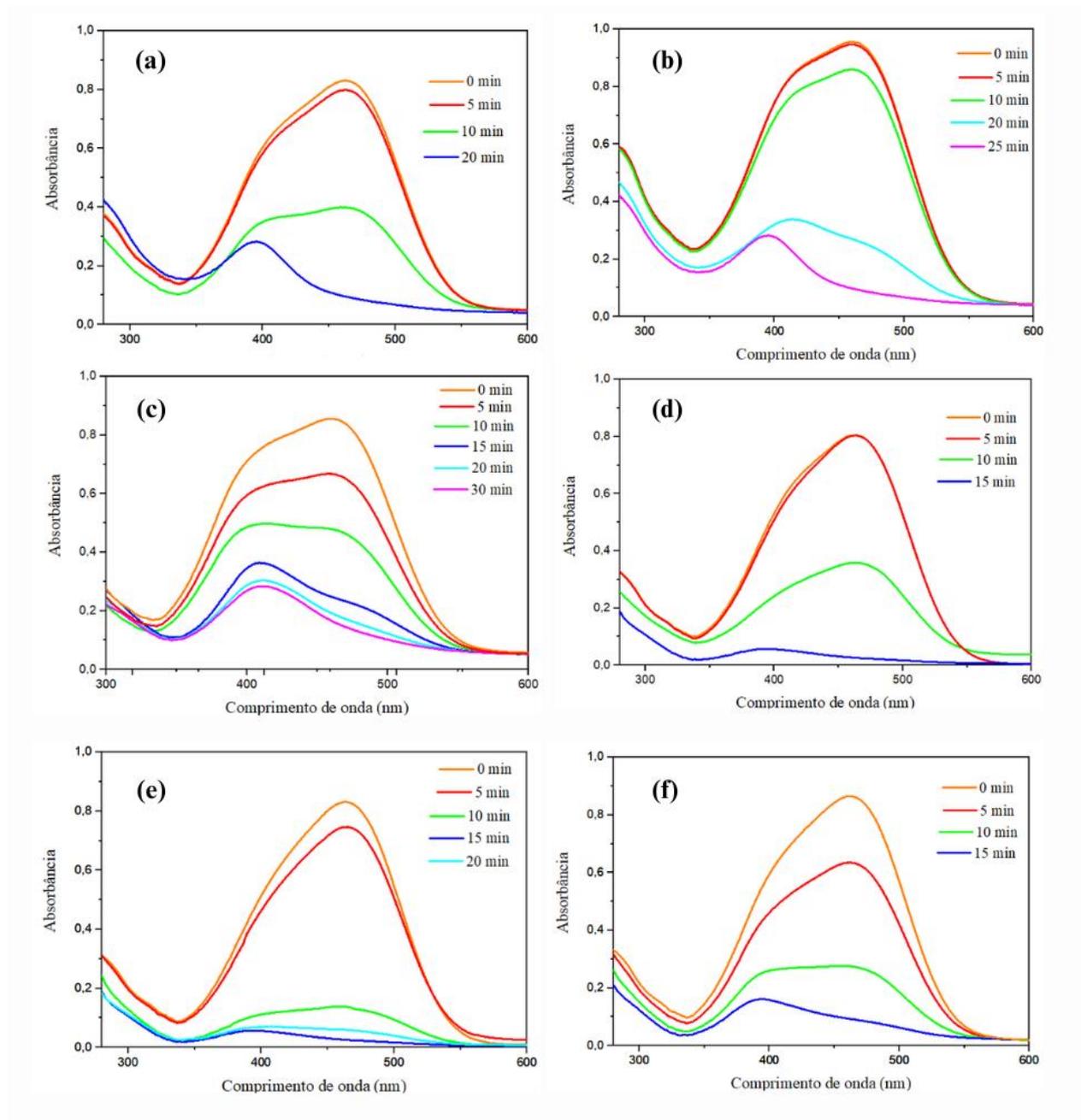


Fonte: Própria autora (2022)

A Figura 27, abaixo, apresenta os espectros de absorção adquiridos durante o estudo de degradação do MO. Inicialmente com a adição das AgNPs ao MO a ligação azo (-N=N-) presente é reduzida a um espécie amina intermediária (-NH-NH-) e, por fim, a quebra dessas ligações ocorrem formando os dois produtos de degradação referentes a este corante (CYRIL, 2019), presente na Figura 19b. Observou-se que a cor alaranjada na maior parte das degradações desapareceu por volta de 15 minutos, indicando a conversão completa desse corante a seus compostos aminas correspondentes e formando uma solução incolor (Figura 29).

Notou-se também que todas AgNPs tiveram sucesso na degradação dentro do tempo estimado. No entanto, a velocidade na qual ela ocorre é distinta para os diferentes sistemas. Destacam-se AgNP-PVP e AgNP-CIT por realizarem a “descoloração” mais rapidamente. Nestes casos, ambas as NPs apresentam diâmetros médios próximos de 8 e 10 nm, respectivamente. E como já relatado na literatura, quanto menor for a nanopartícula maior é sua área superficial, possuindo assim um maior número de átomos disponíveis na superfície do nanocatalisador que podem interagir com a espécie a ser degradada (CUENYA, 2010).

Figura 27 - Espectro de degradação do alaranjado de metila: AgNP-AA (a), AgNP-AT (b), AgNP-PVA (c), AgNP-PVP (d), AgNP-Cit (e), AgNP-IPA (f)

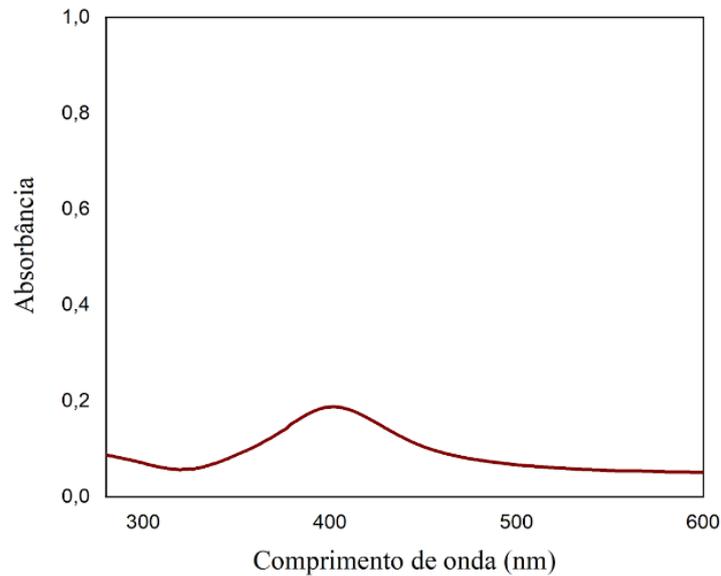


Fonte: Própria autora (2022)

Inicialmente com a adição das AgNPs ao MO a ligação azo ($-N=N-$) presente é reduzida a um espécie amina intermediária ($-NH-NH-$) e pôr fim a quebra dessas ligações ocorrem formando os dois produtos de degradação referentes a este corante (CYRIL, 2019), presente na figura 19.b. Observou-se que a cor alaranjada na maior parte das degradações desapareceu por volta de 15 minutos, indicando a conversão completa desse corante a seus compostos aminas correspondentes e formando uma solução incolor (figura 28). Além disso, observou-se que com

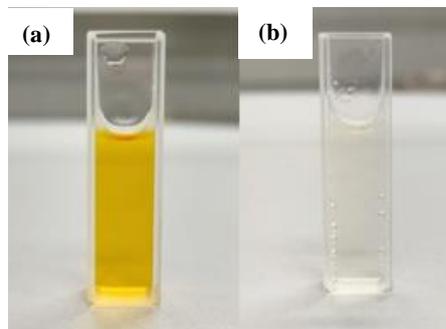
o decorrer da degradação dos corantes havia a formação de uma banda de absorção de baixa intensidade em torno de 400 nm (Figura 28). Isso indica que além dos produtos de degradação, existiam apenas nanopartículas na solução após o processo, abrindo novas possibilidades de estudos futuros como uma possível recuperação e reuso da espécie catalisadora.

Figura 28 - Espectro de absorção da AgNP-AA diluída em água



Fonte: Próprio autor (2022)

Figura 29 - Degradação do corante alaranjado de metila catalisada por AgNP-AT: 0 min. (a), 15 min. (b)

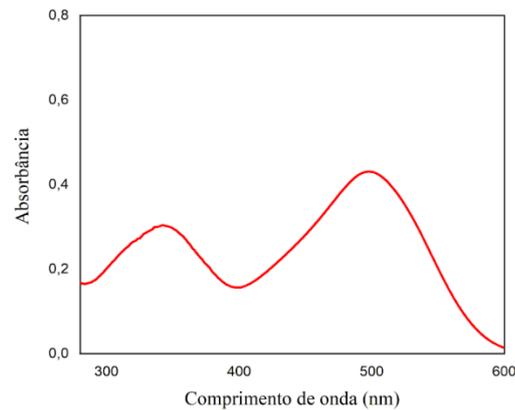


Fonte: Própria autora (2022)

5.2.2 Degradação catalítica do Vermelho Congo

Antes de iniciar o processo de degradação do vermelho congo (CR) o espectro de absorção do corante diluído em água foi registrado (figura 30). Esse corante apresentou duas bandas de absorção máxima em 498 nm e 344 nm, como citado por Lima (2015) e Ismail *et al.* (2008).

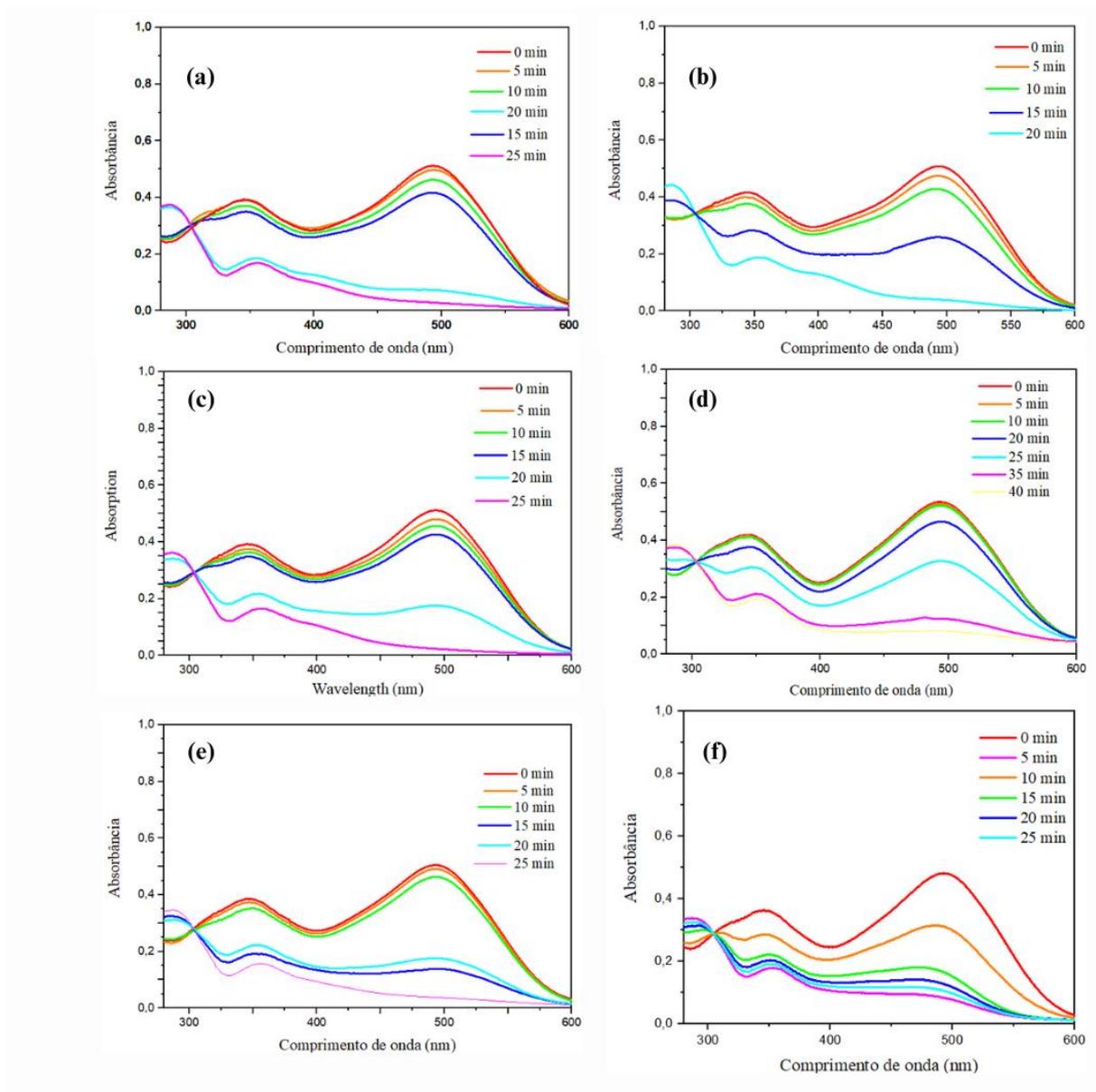
Figura 30 - Espectro de absorção do vermelho congo diluído em água



Fonte: Própria autora (2022)

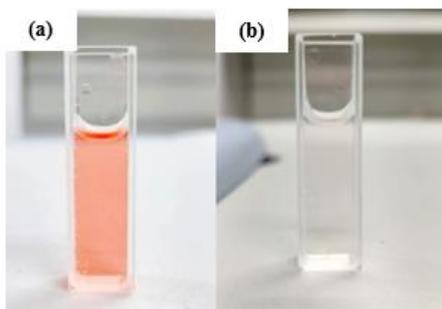
Esse processo de degradação foi monitorado através da diminuição dessas bandas de absorção, como mostrado na Figura 31. Como o CR é um corante diazo apresenta em sua estrutura dois grupos $-N=N-$, ao adicionar os nanocatalisadores de Ag ocorre a redução e a quebra dessas espécies gerando os produtos de degradação presente na Figura 19b. Após 15 minutos de degradação, observou-se o início da mudança de cor do avermelhado para o incolor (Figura 32), indicando a conversão do corante aos compostos de degradação correspondentes. Para a maior parte das AgNPs utilizadas, a degradação completa ocorreu em 25 minutos.

Figura 31 - Espectro de degradação do vermelho congo: AgNP-AA (a), AgNP-AT (b), AgNP-PVA (c), AgNP-PVP (d), AgNP-Cit (e), AgNP-IPA (f)



Fonte: Própria autora (2022)

Figura 32 - Degradação do corante vermelho congo catalisada por AgNP-AA: 0 min. (a), 25 min. (b)



Fonte: Própria autora (2022)

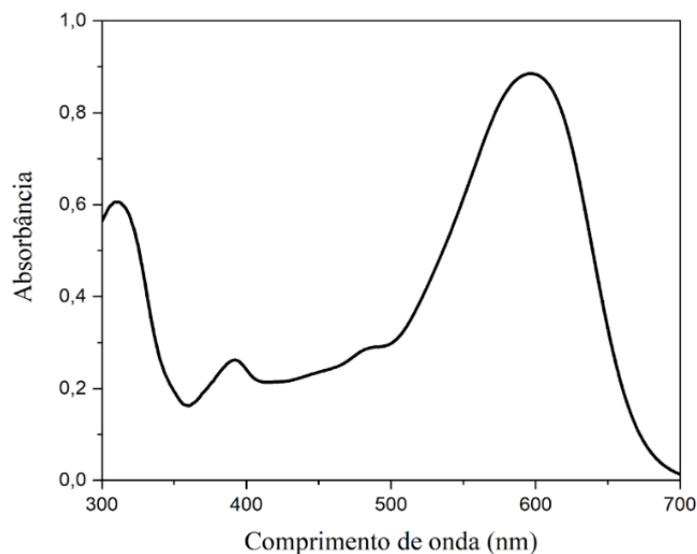
Com o desaparecimento das duas bandas de absorção, começa a surgir uma terceira banda com o comprimento de onda em torno de 252 nm, que é proveniente da formação de compostos do grupo amino “livre” durante a redução do CR (ISMAIL *et al.*, 2008).

A degradação deste corante foi satisfatória com todos os nanocatalisadores utilizados, sendo que a AgNP-PVP se mostrou como melhor nanocatalisador. O volume da AgNP-PVP utilizado foi diminuído para que fosse possível acompanhar a degradação mais lentamente e realizar o estudo da cinética da reação. Para volumes superiores a 0,08 mL de AgNP-PVP, o tempo de degradação era de apenas 10 minutos. No entanto, usando 0,08 mL o processo de degradação levou 40 minutos.

5.2.3 Degradação catalítica do Remazol Preto

Antes de prosseguir com os estudos sobre a degradação do BR o seu espectro foi registrado (Figura 33), comprovando as duas bandas de absorção com máximos em 597 e 310 nm, que são citadas na literatura por Silva (2009).

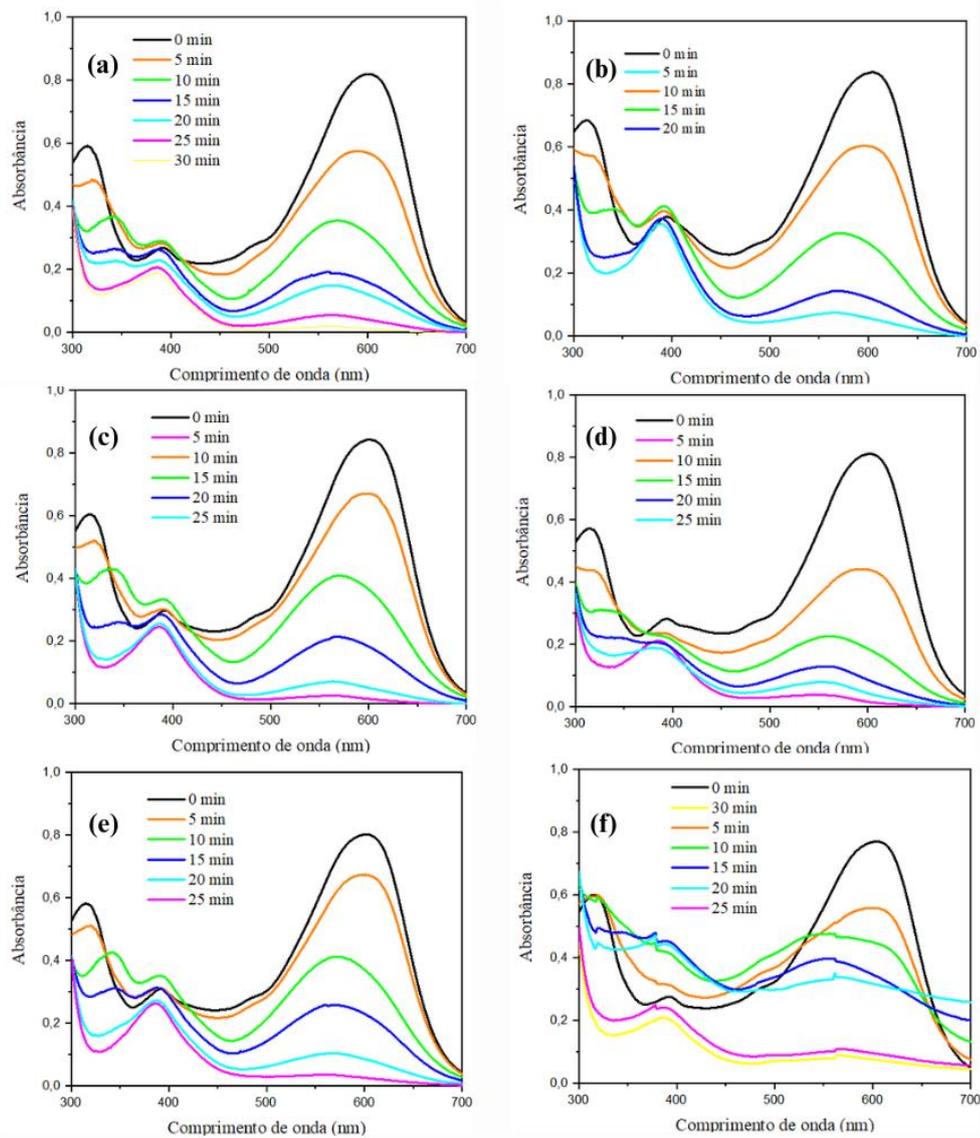
Figura 33- Espectro de absorção do remazol preto diluído em água



Fonte: Própria autora (2022)

O processo de degradação monitorado pela diminuição das bandas de absorção máxima é mostrado na Figura 34. Assim como o CR, o remazol preto possui em sua estrutura dois grupos azo. No entanto, não foram encontrados estudos que mostrem os seus produtos de degradação. Diante disso, acredita-se que o mecanismo de degradação ocorra como é mostrado na Figura 17, acarretando na quebra das ligações -N=N- gerando produtos menos tóxicos e uma solução incolor.

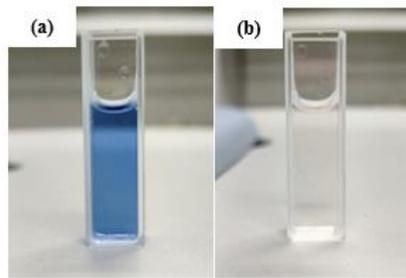
Figura 34 - Espectro de degradação do remazol preto: AgNP-AA (a), AgNP-AT (b), AgNP-PVA (c), AgNP-PVP (d), AgNP-Cit (e), AgNP-IPA (f)



Fonte: Própria autora (2022)

Após 15 minutos de degradação a solução já tinha sofrido mudança em sua coloração, saindo do azul para uma solução transparente (Figura 35). A degradação do RB foi satisfatória com todas as seis AgNPs utilizadas, acontecendo de forma gradativa e tendo como tempo máximo 30 minutos para AgNP-AA.

Figura 35 - Degradação do corante Remazol Preto catalisada por AgNP-PVP: 0 min. (a), 25 min. (b)

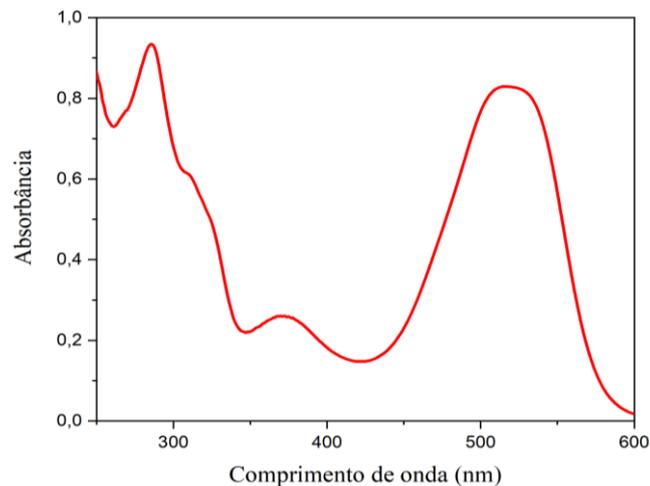


Fonte: Própria autora (2022)

5.2.4 Degradação catalítica do Remazol Vermelho

Por fim, a degradação do RR foi feita assim como os exemplos descritos anteriormente. Seu espectro apresentou duas bandas de absorção com máximos em 518 e 285 nm, que se aproximam bastante dos valores descritos na literatura (Figura 36).

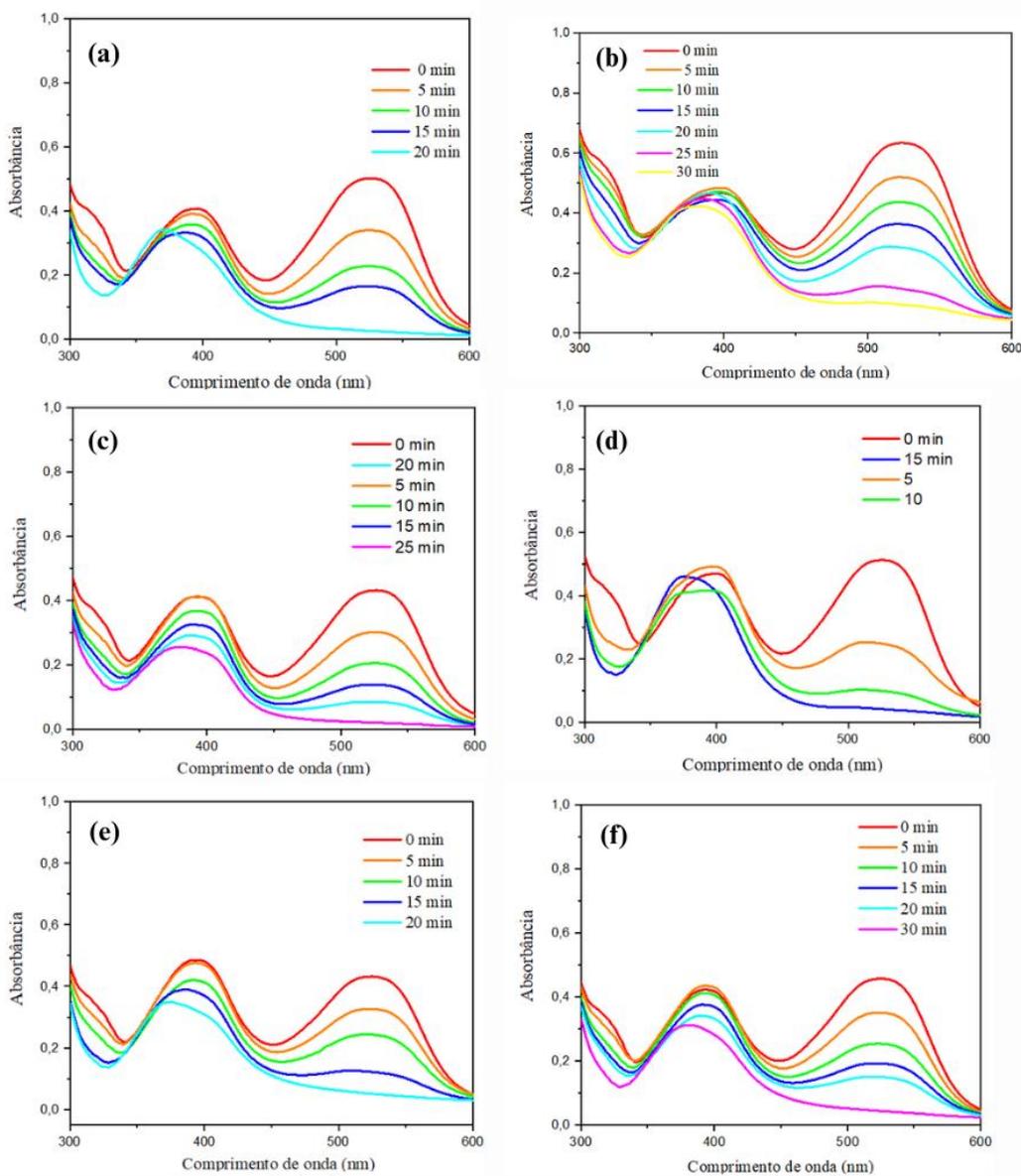
Figura 36 - Espectro de absorção do remazol vermelho diluído em água



Fonte: Própria autora (2022)

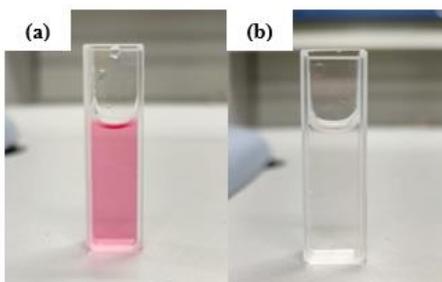
A degradação do RR foi acompanhada através da diminuição de suas bandas de absorção e pela mudança de coloração da solução analisada (Figuras 37 e 38), tendo em vista que estão correlacionados.

Figura 37 - Espectro de degradação do remazol vermelho: AgNP-AA (a), AgNP-AT (b), AgNP-PVA (c), AgNP-PVP (d), AgNP-Cit (e), AgNP-IPA (f)



Fonte: Própria autora (2022)

Figura 38 - Degradação do corante remazol vermelho catalisada por AgNP-PVA: 0 min. (a), 25 min. (b)



Fonte: Própria autora (2022)

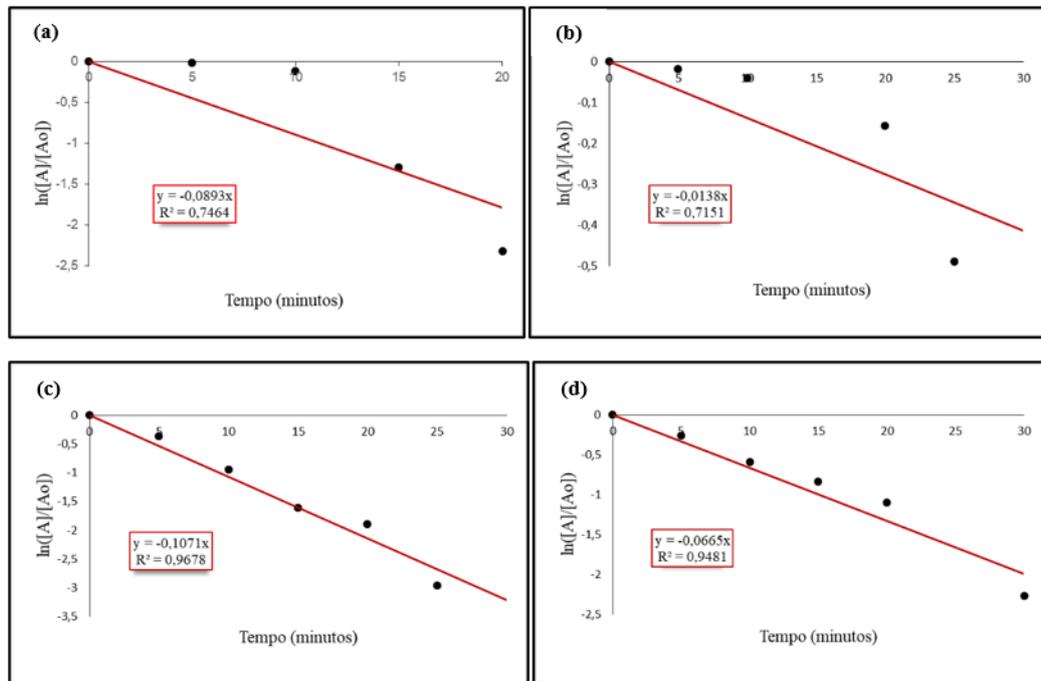
Assim como no caso do Remazol Preto também não foram encontrados na literatura produtos de degradação para o Remazol Vermelho. Porém, acredita-se que o processo seja semelhante ao já descrito aqui, com a quebra da ligação -N=N- e redução do grupo azo com a formação de produtos menos tóxicos. De modo geral, a degradação de corantes orgânicos com AgNPs foi satisfatória, com um tempo máximo de 30 minutos e se destacando o uso do PVP como estabilizante, que gerou os resultados mais otimizados com degradação em até 15 minutos.

5.2.5 Cinética de degradação dos corantes

Como já foi citado anteriormente, a degradação dos corantes pode ser confirmada através da alteração em sua coloração, que ocorre pela quebra da ligação do grupo azo presente. Para estes casos o agente redutor utilizado se encontra em excesso e a sua concentração ao longo da reação tende a não sofrer grandes variações, sendo as concentrações dos corantes o fator limitante apresentando uma cinética de pseudo-primeira ordem (BEGUM *et al.*, 2020). As reações de segunda ordem respeitam a lei de velocidade $v=k[A].[B]$, no entanto, quando B está em excesso a lei de velocidade considerada é $v=k[A]$. Dessa forma a reação procede como sendo de primeira ordem, mesmo tendo características de segunda ordem, por isso recebe o nome de pseudo-primeira ordem.

A cinética de pseudo-primeira ordem foi estudada para que fosse possível analisar e calcular o desempenho dos nanocatalisadores de Ag. A constante de velocidade (k) (descrita melhor na tabela 9) e o coeficiente de determinação (R^2) foram calculados através do gráfico linear de logaritmo natural das concentrações dos corantes (representadas por A) vs o tempo de degradação (t) em minutos. Na Figura 39 a seguir, é possível avaliar alguns desses gráficos. Essa análise na sua totalidade estará disponível nos anexos deste trabalho.

Figura 39 - Gráfico da cinética de pseudo primeira-ordem do $\ln([A]/[A_0])$ vs t: degradação do MO com AgNP-AT (a), CR com AgNP-PVP (b), BR por AgNP-AA (c), RR por AgNP-IPA (d)



Fonte: Própria autora (2022)

5.2.6 Considerações gerais sobre os nanocatalisadores

De acordo com as análises das degradações, todas as nanopartículas se apresentaram eficientes catalisadores, obtendo-se uma degradação superior a 80% em 30 min de reação. Entre elas, a nanopartícula estabilizada com PVP destacou-se, e apresentou catálise rápida o suficiente para que a sua concentração fosse diminuída a fim de conseguir obter pontos no gráfico de degradação para um estudo cinético. A tabela 9 apresenta os dados obtidos na degradação dos corantes para fins de comparação.

As AgNPs-AA e AgNPs-AT tiveram desempenhos catalíticos parecidos, e os seus diâmetros médios, obtidos por TEM, foram semelhantes (10,0 nm e 10,8 nm respectivamente). Além disso, também foram observados valores próximos de potencial zeta (-34,1 e -31,8 mV respectivamente). As concentrações de Ag, determinadas por ICP foram 1,05 (AA) e 1,30 mg/L (AT). Acredita-se que eles possuem uma elevada área superficial e boa concentração, facilitando a sua atividade catalítica. O AgNP-IPA apresentou diâmetro médio de 9,4 nm, potencial Zeta +18,8 mV, valor de ICP mais alto entre os obtidos sendo 1,55 mg/L e maior rendimento em sua síntese, com o valor de 77,5%. Esse estabilizante tinha os melhores parâmetros para ser o superior entre os usados neste trabalho, porém AgNPs estabilizadas com

PVP ainda apresentaram melhores resultados com degradações e uso de volumes de suspensão ainda menores, como 0,08 mL na degradação do CR.

Com base nos valores de Zeta, a AgNP-PVP apresenta o valor mais negativo de carga superficial, sendo de esperar que não iria facilitar a interação eletrostática com os corantes (também aniônicos). Dessa forma, isso levaria a crer que essa nanopartícula não seria um bom catalisador, o que não se confirma ao se verificar rápidos e eficientes processos de degradação catalítica. Desse modo, apenas o potencial Zeta não é conclusivo no que diz respeito à eficiência do nanocatalisador. Em contrapartida, isso não descarta o potencial Zeta como parâmetro avaliativo desses nanocatalisadores. Ao se observar a AgNP-IPA, percebe-se um valor de potencial zeta positivo (+18,8 mV), o que pode ter influenciado positivamente na interação entre a AgNP e os corantes.

Para endossar a caracterização dos melhores catalisadores, os valores de ICP demonstram as maiores concentrações de que estão diretamente ligadas com a eficácia da catálise. Nessas análises, as AgNPs estabilizadas com AT, AA, PVP e IPA apresentam maiores concentrações e por estarem em maiores quantidades no meio reacional, naturalmente percebe-se uma atividade catalítica maior. Neste caso, mais uma vez destaca-se o PVP como bom estabilizante, pois além de sua concentração elevada ser um fator preponderante para uma boa catálise, sua estrutura química menor pode favorecer o acesso ao centro metálico da nanopartícula e fornece um menor efeito estérico com o corante. Desta forma, podemos inferir que vários fatores podem afetar a eficiência catalítica das AgNPs, e que a natureza do estabilizante é também um fator importante.

Tabela 9 – Tabela de resultados obtidos no processo de degradação

Corante	Nanopartícula	Volume de AgNP (mL)	Tempo de degradação (min)	Rendimento de degradação (%)	k (min⁻¹)	Referência
MO	AgNP-AT	0,25	25	90,2	0,0893	Este trabalho
MO	AgNP-AA	0,4	20	88,6	0,1128	Este trabalho
MO	AgNP-IPA	0,4	15	89,1	0,1319	Este trabalho

MO	AgNP-PVP	0,1	15	96,9	0,1644	Este trabalho
MO	AgNP-PVA	0,1	30	82,0	0,0658	Este trabalho
MO	AgNP-Cit	0,1	20	96,7	0,1679	Este trabalho
CR	AgNP-AT	0,1	20	92,5	0,0832	Este trabalho
CR	AgNP-AA	0,4	25	94,1	0,0841	Este trabalho
CR	AgNP-IPA	0,25	25	84,8	0,0798	Este trabalho
CR	AgNP-PVP	0,08	40	84,1	0,0138	Este trabalho
CR	AgNP-PVA	0,4	25	95,9	0,0753	Este trabalho
CR	AgNP-Cit	0,25	25	92,2	0,0764	Este trabalho
BR	AgNP-AT	0,25	20	93,2	0,1230	Este trabalho
BR	AgNP-AA	0,1	30	98,0	0,1071	Este trabalho
BR	AgNP-IPA	0,15	25	89,9	0,0688	Este trabalho
BR	AgNP-PVP	0,25	25	98,0	0,1429	Este trabalho
BR	AgNP-PVA	0,25	25	98,7	0,1361	Este trabalho
BR	AgNP-Cit	0,25	25	96,5	0,1123	Este trabalho
RR	AgNP-AT	0,25	30	84,4	0,0528	Este trabalho

RR	AgNP-AA	0,5	20	93,5	0,1139	Este trabalho
RR	AgNP-IPA	0,5	30	88,6	0,0665	Este trabalho
RR	AgNP-PVP	0,25	15	91,6	0,1578	Este trabalho
RR	AgNP-PVA	0,25	25	94,5	0,0956	Este trabalho
RR	AgNP-Cit	0,5	20	86,7	0,0892	Este trabalho
MO	AgNP-DT	0,03	10	-	0,3208	Cyril et al. (2019)
MO	Ag-TiO ₂ NSPs		60	90,0	3,330	Vandarkuzh ali et al. (2018)
CR	AgNP	-	50	82,0	0,0350	Albeladi, Malik, Al-Thabaiti (2020)
CR	Ag-TiO ₂ NSPs		60	87,0	2,330	Vandarkuzh ali et al. (2018)
BR	CuONP	-	300	98,0	0,005	Rao et al. (2019)
RR	TiO ₂ NSPs	-	60	70,0	2,050	Vandarkuzh ali et al. (2018)
RR	Ag-TiO ₂ NSPs		60	90,0	3,910	Vandarkuzh ali et al. (2018)

Fonte: Própria autora (2022)

Comparando com trabalhos da literatura de degradação de corantes orgânicos usando AgNPs (tabela 9), os valores obtidos para a constante de velocidade encontram-se na mesma ordem de

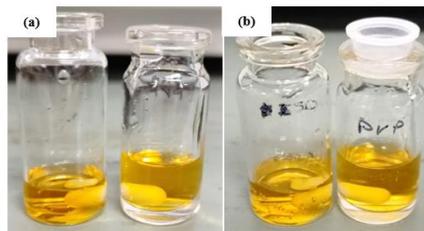
grandeza ($0,32 \text{ min}^{-1}$ para OM (CYRIL *et al.*, 2019), e $0,035 \text{ min}^{-1}$ para o CR (ALBELADI; MALIK; AL-THABAITI, 2020)). No entanto, em alguns casos foi possível diminuir o tempo de reação utilizando as AgNPs preparadas neste trabalho.

5.3 Fotocatálise de corantes orgânicos

Assim como foi descrito na metodologia, a fotocatálise foi investigada de duas diferentes formas. A primeira delas foi utilizando uma câmara que possuía uma lâmpada de espectro solar, na intenção de varrer todo o espectro visível e conseqüentemente, atingir o comprimento de onda específico das nanoesferas. Paralelamente, foi testado o uso de LEDs azuis, com a prerrogativa de incidir um comprimento de onda mais específico sobre o sistema e proporcionar a fotocatálise.

Foram testadas inicialmente duas nanopartículas: AgNP-AA e AgNP-PVP, pois já apresentavam bons resultados na degradação de corantes, além disso o alaranjado de metila foi o corante escolhido para a degradação. Com o término do tempo de 20 minutos, em nenhum dos testes percebeu-se a degradação do corante através da fotocatálise, como mostrado na Figura 40.

Figura 40 - Fotocatálise do corante alaranjado de metila em 0 min (a) e após 20 min (b)



Fonte: Própria autora (2022)

Acredita-se que a intensidade da luz utilizada em combinação com o tempo não foi o suficiente, necessitando de uma investigação mais aprofundada sobre a incidência de energia vs tempo para eficácia da catálise dessa forma.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho obteve-se sucesso na síntese de AgNPs estabilizadas com seis diferentes estabilizantes: AA, AT, PVP, PVA, IPA e CIT. Através das caracterizações, foi confirmado seu formato esférico como planejado, visto através da TEM e UV-Vis, além de avaliar a estabilidade coloidal das mesmas através do potencial zeta. Para a maioria das AgNPs, as sínteses apresentaram bons rendimentos (>50%) e posteriormente analisadas com suas particularidades, na degradação de quatro diferentes corantes: MO, CR, BR e RR. De modo geral, todos os nanocatalisadores se mostraram eficazes na degradação dos corantes estudados, em um tempo máximo de 40 minutos.

Dentre essas nanopartículas, todas apresentaram uma boa atividade catalítica, sendo a AgNP-PVP que apresentou melhores resultados nas degradações e uso de volumes ainda menores. As degradações estudadas apresentaram uma cinética de pseudo-primeira ordem devido ao excesso do agente redutor, onde a concentração dos corantes é o fator limitante das reações.

A fotocatalise foi avaliada como forma de degradação, porém os estudos preliminares não mostraram sucesso. Porém, fomentam a expectativa de estudos futuros sobre o tema.

Por fim, estudos iniciais das sínteses das AgNPs sem o uso de NaBH_4 foram realizados com a finalidade de definir rotas sintéticas mais sustentáveis. Essas sínteses foram realizadas com dois estabilizantes, AA e AT, e no primeiro caso acredita-se que o ácido ascórbico tenha mantido seu caráter estabilizante e a redução tenha sido promovida pelo citrato de sódio. Já no caso do ácido tânico, o papel do agente redutor foi desempenhado por ele mesmo. Essas AgNPs apresentaram bons valores de absorção, mas baixos valores de ICP e rendimento, necessitando de estudos futuros para melhorar a síntese.

Em suma, foi possível alcançar o objetivo desse trabalho que era promover a degradação de corantes orgânicos através de nanocatalisadores de prata.

7. PERSPECTIVAS

Como perspectivas para a continuação deste trabalho temos:

- (a) Otimizar a síntese de AgNPs sem o uso de borohidreto de sódio;
- (b) Confirmar a estrutura química dos produtos de degradação dos corantes BR e RR;
- (c) Submeter as AgNPs sintetizadas sem NaBH_4 como catalisadores nas degradações de corantes;
- (d) Viabilizar o uso de agentes redutores menos tóxicos na degradação de corantes;
- (e) Aprofundar os estudos sobre a fotocatalise na degradação de corantes.
- (f) Utilizar diferentes formatos de AgNPs e analisar de que forma influenciam na catálise

8. REFERÊNCIAS

- AI, L.; JIANG, J. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by silver nanoparticles stabilized on environmentally benign macroscopic biopolymer hydrogel. **Bioresource Technology**. v. 132, p. 374-377, 2013.
- AHMED, K. B. A. et al. Sunlight mediated synthesis of silver nanoparticles using redox phytoprotein and their application in catalysis and colorimetric Mercury sensing. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**. v. 151, p. 39-45, 2015.
- ALBELADI, S. S. R.; MALIK, M. A. M.; AL-THABAITI, S. A. Facile biofabrication of silver nanoparticles using *Salvia officinalis* leaf extract and its catalytic activity towards Congo red dye degradation. **Journal of Materials Research and Technology**. v. 9, n. 5, p. 10031-10044, 2020.
- AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Res.** v. 34, n.3, p.927-935, 2000.
- ALEX, S.; TIWARI, A. Functionalized Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications - A Review. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. 1 Mar. 2015. v. 15, n. 3, p. 1869-1894.
- ARAVIND, M. et al. Critical green routing synthesis of silver NPs using jasmine flower extract for biological activities and photocatalytical degradation of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 9, n. 1, 2021.
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; TUHKANEN, T. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent. **Chemosphere**. v. 39, n. 15, p. 2767-2783, 1999.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J-E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes Pigments**. v. 78, n. 2, p.117-130, 2008.

ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL DO NEGRO DE FUMO. Guia do Utilizador do Negro de Fumo, 2016

BARBENI, M.; MINERO, C.; PELLIZZETI, L. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. **Chemosphere**. v. 16, p. 2225-2232, 1987.

BEGUM, R. et al. Reduction of nitroarenes catalyzed by microgel-stabilized silver nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**. v. 377, p. 399-408, 2019.

BENKHAYA, S.; M'RABET, S.; HARFI, A. el. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**. v. 6, p. e03271, 2020.

BESSEGATO, G. G. et al. Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. **Electrocatalysis**. v.6, n.5, p.415- 41, 2015.

CAI, Qi-Yong et al. A rapid fluorescence "switch-on" assay for glutathione detection by using carbon dots-MnO₂ nanocomposites. **Biosensors and Bioelectronics**. v. 72, p. 31-36, 2015.

CUNHA, F. A. et al. Biogenic synthesis of multifunctional silver nanoparticles from *Rhodotorula glutinis* and *Rhodotorula mucilaginosa*: antifungal, catalytic and cytotoxicity activities. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**. v. 34, n. 9, p. 127, 2018.

CUENYA, B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. **Thin Solid Films**. v. 518, n. 12, p. 3127-3150, 2010.

CRUZ, A. A. C. et al. Fluorescence based platform to discriminate protein using carbon quantum dots. **ChemistrySelect**. v. 4, n. 19, p. 5619-5627, 2019.

CYRIL, N.; GEORGE, J. B.; JOSEPH, L.; SYLAS, V. P. Catalytic Degradation of Methyl Orange and Selective Sensing of Mercury Ion in Aqueous Solutions Using Green Synthesized Silver Nanoparticles from the Seeds of *Derris trifoliata*. **Journal of Cluster Science**. v. 30, p.459–468, 2019.

DEFINITIONS OF A DYE AND PIGMENT. **Colour index**. Disponível em: <<https://colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment>> Acesso em: 11 de mai. de 2022.

EDISON, T. N. J. I. et al. **Caulerpa racemosa**: a marine green alga for eco-friendly synthesis of silver nanoparticles and its catalytic degradation of methylene blue. **Bioprocess Biosyst Eng**. v. 39, p. 1401-1408, 2016.

ESSAWY, A. A.; EL-HAG ALI, A.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. **J. Hazard. Mater**. v.157, n. 2-3, p. 547-552, 2008.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. The Potential Risks Arising from Nanoscience and Nanotechnologies on Food and Feed Safety. **The European Food Safety Authority Journal**. p. 1-39, 2009.

FECHINE, P. B. A. (org.). **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

FRANCO, A. N. **Nanopartículas e suas Aplicações em Ciências Farmacêuticas O Estado da Arte**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Fernando Pessoa. Porto, 2013.

GHALY, A. E. et al. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**. v.5, n.1, p.1-18, 2014.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Textile dyes. **Química Nova**. v. 23, p. 71-78, 2000.

HAMOUDA, I. M. Current perspectives of nanoparticles in medical and dental biomaterials. **J Biomed Res**. v. 3, n. 26, p. 143–215, 2012.

HANAFI, M. F.; SAPAWE, N. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. **Materials Today:Proceedings**. v. 31, n.1, p. A141-A150, 2020.

ISMAIL, M. et al. Green synthesis of zerovalent copper nanoparticles for efficient reduction of toxic azo dyes congo red and methyl orange. **Green Process Synth.** v. 8, 2018.

JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein Journal of Nanotechnology.** v. 9, p. 1050-1074, 2018.

JOSHI, M.; BANSAL, R.; PURWAR, R. Colour removal from textile effluents. **Indian Journal of Fibre & Textile Research.** v. 29, p. 239-259, 2004.

KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes. **Water Res.** v. 35, n. 14, p. 3309-3316, 2001.

KLEMOLA, K.; PEARSON, J.; LINDSTROM-SEPPÄ, P. Evaluating the toxicity of reactive dyes and dyed fabrics with the HaCaT cytotoxicity test. **AUTEX Research Journal,** v.7, n.3, p.217-223, 2007.

KRAY, L. J. **Estudo cinético da fotodegradação de corantes comerciais utilizando semicondutores de óxido de tântalo sintetizados a partir de líquidos iônicos.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre, 2016.

LEE, Y. et al. Diallyl disulphide-loaded spherical gold nanoparticles and acorn-like silver nanoparticles synthesised using onion extract: catalytic activity and cytotoxicity. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology.** v. 48, n.1, p.948–960, 2020.

LIMA, G.C.; OLIVEIRA, M.K.S.; PORTELA, R.R; OLIVEIRA, M.S. Estudos da cinética de adsorção do corante vermelho congo utilizando como adsorventes carvão ativado produzido a partir do pó de bagaço da casca de coco e carvão comercial. **In:** Congresso Brasileiro de Química, 55º, 2015, Goiânia. Anais Eletrônicos. Goiânia: Associação Brasileira de Química, 2015. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2015/trabalhos/13/8393-21482.html>> Acesso em: 30 de jun. de 2022 .

LIU, L.; CORMA, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**. v. 118, n. 10, p. 4981-5079, 2018.

LI, K. et al. Preparation of Spherical and Triangular Silver Nanoparticles by a Convenient Method. **Integrated Ferroelectrics**. v. 136, n. 1, p. 9-14, 2012.

LI, Z. et al. Carbon-based functional nanomaterials: preparation, properties and applications. **Composites Science and Technology**. v. 179, p. 10-40, 2019.

MONTI, G. A. et al. New Insights into the Catalytic Activity and Reusability of Water-Soluble Silver Nanoparticles. **ChemistrySelect**. v. 6, n. 29, p. 7436-7442, 2021.

NASEEM, K. et al. Removal of Congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using sodium borohydride in the presence of various inorganic nano-catalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**. v. 187, p. 209 - 307, 2008.

NETTO-FERREIRA, J. C. Catalytic reactions employing the plasmon effect of supported metal nanoparticles. **Revista Virtual de Quimica**. v. 7, n. 1, p. 165-217, 2015.

NWANYA, A. C. et al. Industrial textile effluent treatment and antibacterial effectiveness of Zea mays L. Dry husk mediated bio-synthesized copper oxide nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**. v. 375, p. 281-289, 2019.

OUELLETTE, L. L. Nanotechnology and innovation policy. **Harv. J.L. & Tech**. v. 29, n. 1, 2015.

OS RIOS MAIS POLUÍDOS DO BRASIL. **ABES**, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.abes-mg.org.br/visualizacao-de-clipping/ler/2082/os-rios-mais-poluidos-do-brasil>> Acesso em: 01 de jun. de 2022.

PAREEK, V. et al. Synthesis and applications of noble metal nanoparticles: a review. **Advanced Science, Engineering and Medicine**. v. 9, n. 7, p. 527-544, 2017.

POLSHETTIWAR, V.; VARMA, R. S. Green chemistry by nano-catalysis. **Green Chemistry**. v. 12, n. 5, p. 743-775, 2010.

PROVD. Entenda a influência do polo têxtil no Agreste Pernambucano. **Agreste Text**, 2019. Disponível em: <<https://agrestetex.com.br/entenda-a-influencia-do-polo-textil-no-agreste-pernambucano/>> Acesso em: 25 de mai. de 2022.

RAJAMANIKANDAN, R.; SHANMUGARAJ, K.; ILANCHELIAN, M. Concentration Dependent Catalytic Activity of Glutathione Coated Silver Nanoparticles for the Reduction of 4-Nitrophenol and Organic Dyes. **Journal of Cluster Science**. v. 28, p. 1009-1023, 2017.

RAO, M. P. C. et al. Surfactant-assisted synthesis of copper oxide nanorods for the enhanced photocatalytic degradation of Reactive Black 5 dye in wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 27, p.17438–17445, 2020.

ROBINSON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**. v. 77, n. 3, p. 247-55, 2001.

RYBERG, K. et al. Is contact allergy to disperse dyes and related substances associated with textile dermatitis? **British Journal of Dermatology**. v.160, p.107-15, 2009.

SÁ, M. L. et al. Remoção do alaranjado de metila em meio aquoso por microcristais de h-MoO₃ obtidos pelo método micro-ondas hidrotérmico. **Cerâmica**. v. 66, p. 197-207, 2020.

SANTOS, M. C. **Obtenção de quitina a partir do exoesqueleto de camarão (*litopenaeus vannamei*) e avaliação da sua aplicabilidade para utilização como adsorvente na remoção de corantes de meio aquoso**. Tese (Mestrado em engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2020.

SANTOS, P. B. et al. Plasmonic photodegradation of textile dye Reactive Black 5 under visible light: a vibrational and electronic study. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. v. 371, p. 159-165, 2019.

SILVA, L. C. **Estudo da Remoção e Degradação dos Corantes Remazol Black B e Remazol Vermelho Rb 133% e do Fármaco Ganciclovir, com Aplicação de Processos Oxidativos Avançados**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2009.

SOUZA, R. M. **Corantes naturais alimentícios e seus benefícios à saúde**. TCC (Bacharel em Farmácia) - Centro Universitário Estadual da Zona Oeste. Rio de Janeiro, 2012.

TOMKE, P. D.; RATHOD, V. K. Facile fabrication of silver on magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@Chitosan –AgNP nanocomposite) for catalytic reduction of anthropogenic pollutant and agricultural pathogens. **Biological macromolecules**. v. 147, p. 989-999, 2020.

VANDARKUZHALI, S. A. A. et al. Ultrasmall Plasmonic Nanoparticles Decorated Hierarchical Mesoporous TiO₂ as an Efficient Photocatalyst for Photocatalytic Degradation of Textile Dyes. **ACS Omega**. v. 3, p. 9834-9845, 2018.

YAQOOB, A. A.; UMAR, K.; IBRAHIM, M. N. M. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review. **Applied Nanoscience**. v. 10, p. 1369-1378, 2020.

YAQOOB, A. A. et al. Role of nanomaterials in the treatment of wastewater: a review. **Water**. v. 12, n. 2, p. 495, 2020.

YANG, Y. Q.; WYATT, D. T.; BAHORSKY, M. Decolorization of dyes using UV/H₂O₂ photochemical oxidation. **Textile Chemist and Colorist**. v. 30, n. 4, p. 27-35, 1998.

VIDHU, V. K.; PHILIP, D. Catalytic degradation of organic dyes using biosynthesized silver Nanoparticles. **Micron**. v. 56, p. 54-62, 2014.

ZANONI, M.V.B.; YAMANAKA, H. (org.). **Corantes**: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Technology**. v. 26, p. 313-319, 1992.

ZHANG, Q. et al. A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates: Is Citrate a “Magic” Reagent? **Journal of the American chemical society**. v.133, p. 18931-18939, 2011.

ZHU, C. et al. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution. **Chemosphere**. v. 41, p. 303-309, 2000.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. 2.ed. New York: V.C.H., 1999.

ANEXO A - GRÁFICOS DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO $\ln([A]/[A_0])$ vs t

